

附件 5

《水质 总钒的测定 石墨炉原子吸收分光光度法  
(征求意见稿)》编制说明

《水质 总钒的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》

标准编制组

二〇一九年十月

项目名称：水质 总钢的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

项目统一编号：2014-19

项目承担单位：江苏省南京环境监测中心

编制组主要成员：杨正标、任 兰、陆喜红、柏 松、杜 青、徐 荣、

杨丽莉、胡恩宇、何青青、刘 军

标准所技术管理人员：雷 晶

监测司项目负责人：孙 娟

# 目 录

<b>1</b>	<b>项目背景</b> .....	<b>1</b>
1.1	任务来源 .....	1
1.2	工作过程 .....	1
<b>2</b>	<b>标准制修订的必要性分析</b> .....	<b>2</b>
2.1	钢的环境危害 .....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要 .....	4
<b>3</b>	<b>国内外相关分析方法研究</b> .....	<b>5</b>
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究 .....	5
3.2	国内相关分析方法研究 .....	8
3.3	与本方法标准的关系 .....	12
<b>4</b>	<b>标准制修订的基本原则和技术路线</b> .....	<b>13</b>
4.1	标准制修订的基本原则 .....	13
4.2	标准的适用范围和主要技术内容 .....	13
4.3	标准制修订的技术路线 .....	13
<b>5</b>	<b>方法研究报告</b> .....	<b>15</b>
5.1	方法研究的目标 .....	15
5.2	方法原理 .....	15
5.3	试剂和材料 .....	15
5.4	仪器和设备 .....	16
5.5	样品 .....	16
5.6	分析步骤 .....	20
5.7	结果计算 .....	29
5.8	方法检出限和测定下限试验 .....	29
5.9	方法精密度 .....	30
5.10	方法准确度 .....	32
5.11	与已发布的相关标准比对 .....	33
5.12	质量保证和质量控制 .....	34
5.13	注意事项 .....	34
<b>6</b>	<b>方法验证</b> .....	<b>34</b>
6.1	方法验证方案 .....	34
6.2	方法验证过程 .....	36
6.3	方法验证结论 .....	36
<b>7</b>	<b>与开题报告的差异说明</b> .....	<b>37</b>
<b>8</b>	<b>标准实施建议</b> .....	<b>37</b>
<b>9</b>	<b>参考文献</b> .....	<b>38</b>
	附件一 .....	41

---

# 《水质 总钢的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》 编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

2014年4月，原环境保护部办公厅发布了《关于开展2014年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2014〕411号），下达《水质 钢的测定 原子吸收分光光度法》标准制修订项目。该项目由江苏省南京环境监测中心承担，项目统一编号为：2014-19。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组

2014年5月，江苏省南京环境监测中心接到原环境保护部下发的《关于开展2014年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2014〕411号）任务以后，成立了标准编制组。

#### 1.2.2 资料查询和初步实验

2014年6~12月，标准编制组根据原环境保护部颁布的《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，收集整理国内外相关标准方法和文献资料，询访有关专家、实验室和仪器制造厂家的技术人员，拟定出标准制订的基本原则和技术路线，开展初期实验。根据实验数据，对仪器工作条件、方法的检出限、精密度和准确度、样品前处理、干扰实验等方面进行了研究探讨，于2014年12月编写完成《水质 钢的测定 原子吸收分光光度法》（草案）和《开题论证报告》。

#### 1.2.3 开题论证

2015年1月，组织专家进行开题论证，明确了标准制订的技术路线，形成如下修改意见和建议：标准名称改为《水质 钢的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》；进一步增加钢的生产、使用和排放情况调研资料；通过实验数据确定样品保存条件；方法验证应选用代表性行业的废水，并注意涵盖不同品牌仪器；根据实验室内和实验室间的验证结果确定质量控制和质量保证指标的要求。

#### 1.2.4 方法研究

2015年1~3月，标准编制组按照计划任务书的要求和开题论证会的专家意见，结合《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），研究、建立本标准的实验方案，并

进行验证试验。

### 1.2.5 方法验证

2015年4~5月，标准编制组组织了六家有资质的实验室进行方法验证，六家实验室都具备了测定水中铟的前处理和分析仪器设备，标准编制组统一派发了合成样品和实际样品。2015年6月，标准编制组收回了全部的验证报告，进行了数据汇总和数理统计工作，并编制完成了《水质 铟的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》方法验证报告。

### 1.2.6 编写标准征求意见稿和编制说明

2015年7月~2019年8月，标准编制组编写完成《水质 铟的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》的标准征求意见稿和编制说明（含验证报告）。

### 1.2.7 召开标准征求意见稿技术审查会

2019年9月，生态环境部生态环境监测司在北京组织专家召开了标准征求意见稿技术审查会，会上标准征求意见稿通过了技术审查，专家委员会提出以下建议：适用范围删除地表水、地下水和生活污水，只保留工业废水；标准文本中删除可溶性铟的相关内容；标准名称修改为《水质 总铟的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》；标准文本中删除微波消解的相关内容；修改完善参考测量条件。编制组按以上要求对标准征求意见稿和编制说明进行了补充和修改，提交标准征求意见稿和编制说明。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 铟的环境危害

#### 2.1.1 铟的基本理化性质

铟原子序数为49，相对原子质量为114.8，属IIIA族金属元素，是银白色并略带淡蓝色光泽的金属，质地非常软，熔点156℃，沸点2060℃，密度7.3 g/cm<sup>3</sup>（20℃）。铟具有轻微放射性，天然铟有两种主要同位素，In-113稳定，In-115有放射性。铟在地壳中的含量比较小，约为0.1 mg/kg，并且分布很分散，至今未发现含铟富矿，主要呈类质同象存在于闪锌矿、赤铁矿、方铅矿以及其他多金属硫化物矿石中，因此它被列入稀有金属。全球预估铟储量仅5万吨，其中可开采的占50%。由于未发现独立铟矿，工业通过提纯废锌、废锡的方法生产金属铟，真正能得到的铟只有1.5~1.6万吨，为黄金地质储量的六分之一。

常温下金属铟不易被空气氧化，从常温到熔点之间，铟与空气中的氧作用缓慢，表面形成极薄的氧化膜（In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>），温度更高时，与活泼非金属作用。大块金属铟不与沸水和碱反应，但粉末状的铟可与水缓慢作用，生成氢氧化铟。铟与冷的稀酸作用缓慢，易溶于浓热的无机

酸和乙酸、草酸。铟的主要氧化态为+1 和+3，主要化合物有  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}(\text{OH})_3$ 、 $\text{InCl}_3$ ，与卤素化合时，能分别形成一卤化物和三卤化物。

铟在硫化物矿中含量最高，闪锌矿是主要工业来源，铜矿、方铅矿、黄锡矿与锡石也含有较高的铟，但由于产量极少，非常分散，不能作为直接生产原料，一般是从锌、铅、锡等重金属冶炼的副产物中回收生产，世界上铟产量的 90%来自铅锌冶炼厂的副产物。根据回收原料的来源及铟含量的差别，应用不同的提取工艺。常用的工艺技术有氧化造渣、金属置换、电解富集、酸浸萃取、萃取电解、电解精炼等，当前较为广泛应用的是溶剂萃取法。随着生产技术的不断改进，原料来源也呈现多元化的趋势，钢厂烟灰、铜冶炼渣、铅冶炼渣都开始成为提炼的原料。

金属铟具有延展性好、可塑性强、熔点低、沸点高、低电阻、抗腐蚀等优良特性，且具有较好的光渗透性和导电性，被广泛应用于宇航、无线电和电子工业、医疗、国防、高新技术、能源等领域。生产 ITO 靶材（用于生产液晶显示器和平板屏幕）是铟锭的主要消费领域；其次是电子半导体领域、焊料和合金领域、研究行业等。铟具有较好的光渗透性和导电性，由高纯氧化铟和氧化锡的玻璃态复合物在等离子电视和液晶电视屏工业中用来制作透明导电的电极，还用作某些气体测量的敏感元件。铟具有沸点高、低电阻和抗腐蚀等特性，在电子半导体和无线电行业也有广泛应用。许多合金在掺入少量的铟之后，可以提高合金的强度、延展性、抗磨损和抗腐蚀等性能，从而得到了“合金的维生素”这样的美名。

### 2.1.2 铟的环境危害

到 20 世纪 90 年代中期，有关铟的毒性作用资料还相当缺乏，大部分纯金属形式的铟被认为是没有毒性的，是一种安全的金属。在焊接和半导体行业，铟的接触相对较高，但没有任何有毒副作用的报告。1986 年拉扎列夫首次提到铟及其化合物毒性，可溶性铟盐、不溶性铟化合物颗粒的毒性在细胞及动物实验中陆续得到证实。在近年的研究中，动物实验确认化合物半导体磷化铟有致癌作用，因此在平板显示器等需要增加 ITO 的情况下，铟对健康的影响必须引起我们的重视。

铟粉体与空气可形成爆炸性混合物，当达到一定浓度时，遇火星会发生爆炸。铟有低水平的毒性，其化合物不同，表现出的急性毒性也不同，如胶体状铟和羟化铟的急性毒性较离子态铟高 40 倍；铟的染毒途径不同，其表现出的急性毒性也不同，如静脉注射毒性为皮下毒性的 4 倍。铟盐对肝、脾、肾上腺及心脏都有慢性危害，出现慢性炎症性改变；生殖毒性方面的研究结果表明铟及其化合物具有生殖毒性。美国和英国已公布了铟的职业接触限值均

为  $0.1 \text{ mg/m}^3$ ；我国 2013 年新修订的《职业病分类和目录》将铟及其化合物中毒增加至职业性化学中毒，说明铟的毒性不可轻视。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《地下水环境质量标准》(GB/T 14848-2017)、《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)和相关行业标准中均未规定铟的标准限值或最高允许排放浓度。《电子工业污染物排放标准(二次征求意见稿)》中的污染物也不包含铟。

世界卫生组织、欧盟、美国和日本等主要国家及国际组织的相关水质标准中均无铟的限值。目前，仅有国家职业卫生标准《工作场所有害因素职业接触限值 化学有害因素》(GBZ 2.1-2007)中规定了铟及其化合物(以 In 计)的时间加权平均容许浓度为  $0.1 \text{ mg/m}^3$ ，短间接接触(15 分钟)容许浓度为  $0.3 \text{ mg/m}^3$ 。

铟是一种稀有分散元素，地表水、地下水、生活污水和海水中均未检出铟，排放行业主要有液晶半导体制造、冶金、医疗、焊料和合金等高新技术领域。编制组在上述相关企业车间排口和企业总排口采集 3 次样品，分别进行消解测定。其中，在冶金、医疗和电镀等企业工业废水中均未检出铟，仅在液晶半导体制造、稀有分散金属加工和高科技企业废水中检出铟，浓度在  $0\sim 50 \mu\text{g/L}$  之间，结果见表 2-1。

在高科技产业高速发展的形势下，国外一些知名品牌的液晶显示器、半导体合成、高端医疗器械等大量需使用铟的高科技产品已经转移到国内生产，铟对健康的影响必须引起我们的重视。因此，制订与监测分析技术相匹配的监测分析方法标准已势在必行。

表 2-1 铟排放企业监测结果汇总表

样品	监测结果 ( $\mu\text{g/L}$ )			
	第一次	第二次	第三次	平均值
液晶企业 1 总排口	22.4	15.2	9.8	15.8
液晶企业 1 车间排口	47.6	38.8	21.1	35.8
液晶企业 2 总排口	8.2	13.6	14.4	12.1
液晶企业 2 车间排口	13.9	27.5	24.3	21.9
触控企业总排口	11.3	17.6	18.8	15.9
触控企业车间排口	18.1	31.3	29.6	26.3
稀有金属企业总排口	16.7	22.9	19.2	19.6
高新技术企业总排口	3.4	9.6	5.7	6.2

电子企业 1 总排口	ND	ND	ND	ND
电子企业 2 总排口	ND	ND	ND	ND
冶金企业 1 总排口	ND	ND	ND	ND
冶金企业 2 总排口	ND	ND	ND	ND
医疗企业总排口	ND	ND	ND	ND
电镀企业总排口	ND	ND	ND	ND

### 3 国内外相关分析方法研究

#### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

ISO、美国 ASTM、德国 DIN、法国 NF、和俄罗斯 GOST 等均有相关钢的标准分析方法，按分析方法可以划分为以下几类：EDTA 容量法、极谱法、分光光度法、火焰原子吸收分光光度法（FLAA）、石墨炉原子吸收分光光度法（GFAA）、电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）和电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）等，其中，ICP-AES 法和 ICP-MS 法占比较大，见表 3-1。上述标准分析方法主要用于测定金属矿、纯金属和合金中的钢含量，用于测定水中钢的标准方法较少，至今未见采用原子吸收分光光度法测定水中钢的标准分析方法。

表 3-1 主要国家、地区及国际组织钢分析方法汇总

方法类型	方法编号	测量基质
EDTA 容量法	ASTM C760-1990 (2015)	核级纯银钢镉合金
极谱法	NF A06-818-1968	锌
分光光度法	GOST 22519.6-1977	铊
	NF A06-819-1968	锌
火焰原子吸收分光光度法	DIN 50550-1985	锌和锌合金
	GOST R 54920-2012	锌精矿
石墨炉原子吸收分光光度法	ISO 11438-8-1993	镍铁合金
电感耦合等离子体发射光谱法	DIN CEN/TS 16170-2012	污泥，处理生物垃圾和土壤
	GOST 13637.3-1993	镓
	GOST 15483.11-1978	锡
	GOST 20997.4-1981	铊
	GOST 23116.1-1978	高纯镉



	GOST R 54921-2012	锌精矿
	ISO 11494-2014	珠宝, 铂珠宝合金
	ISO 11885-2007	水质
电感耦合等离子体质谱法	DIN CEN/TS 16171-2012	污泥, 处理生物垃圾和土壤
	ISO/TS 16965-2013	土壤
	ISO 17294-2-2016	水质

ISO 11438-8-1993应用石墨炉原子吸收分光光度法测定了镍铁合金中铟含量, 样品消解液直接用标准加入法进行测定, 测定范围为 0.00005%~0.00025%。ISO 11885-2007 规定了测定不同类型水质样品中可溶性元素、颗粒态元素和元素总量的电感耦合等离子体发射光谱法, 其中包含铟, 但未规定检出限。ISO 17294-2-2016 规定了测定水质样品中多种元素的电感耦合等离子体质谱法, 其中铟的检出限为 0.1  $\mu\text{g/L}$ 。

EPA 3005A 规定了测定地表水和地下水样品中可溶性或总可回收元素的酸消解方法, 适用于 FLAA 和 ICP-AES 分析。EPA 3010A 规定了测定水溶液和浸出液样品中元素总量的酸消解方法, 适用于 FLAA 和 ICP-AES 分析。EPA 3015A 规定了测定水溶液和浸出液样品中元素的微波消解方法, 适用于 FLAA、GFAA、ICP-AES 和 ICP-MS 分析。EPA 3020A 规定了测定水溶液和浸出液样品中元素总量的酸消解方法, 适用于 GFAA 分析。以上 4 个前处理方法中均未包含铟。

EPA 200.9 规定了测定地下水、地表水、饮用水、雨水、工业和生活废水中可溶性和总可回收痕量元素的石墨炉原子吸收分光光度法。EPA 7010 规定了测定地下水、生活和工业废水、浸出液、土壤、污泥、沉积物和类似废物等环境样品中元素的石墨炉原子吸收分光光度法。ISO 15586-2003 规定了测定地下水、地表水、饮用水、废水和沉积物中痕量元素的石墨炉原子吸收分光光度法。以上 3 个石墨炉原子吸收分光光度法测定的元素均不包含铟, 钪和硝酸镁混合溶液均被用作通用型基体改进剂。

近年来, 很多国外学者研究了铟的分析方法 (表 3-2), 富集提取方式主要有: 固相萃取、浊点萃取、络合和固相微萃取, 溶出伏安法、原子吸收法、ICP-AES 和 ICP-MS 等仪器测量方法依然得到广泛应用, 荧光探针传感器和 X 射线荧光等新技术也不断得到应用。Celik 等建立了固相微萃取与槽状石英管火焰原子吸收分光光度法相结合的方法, 对不同基质中痕量铟的提取和测定进行了优化, 检出限达到 6.02  $\mu\text{g/L}$ 。Grabarczyk 等以铜铁为络合剂, 采用阴极溶出伏安法测定天然水中铟, 检出限达到 0.02  $\mu\text{g/L}$ 。Mortada 等建立了浊点萃取法富

集液晶显示器和沉积物中铟，火焰原子吸收分光光度法测定，检出限达到 1.25 µg/L。

表 3-2 国外近年铟分析方法文献汇总

序号	文 献	发表刊物	作者	年份
1	A highly selective fluorescent chemosensor for detecting indium(III) with a low detection limit and its application	Journal of Fluorescence	Kim C	2018
2	A thiophene-based blue-fluorescent emitting chemosensor for detecting indium (III) ion	Inorganic Chemistry Communications	Cho H	2018
3	Highly sensitive ratiometric fluorescent detection of indium(III) using fluorescent probe based on phosphoserine as a receptor	Analytical Chemistry	Mehta P K	2018
4	Sequential determination of gallium, indium, and thallium in environmental samples after preconcentration on halloysite nanotubes using ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction	New Journal of Chemistry	Krawczyk-Coda M	2018
5	Low cost adsorbents in ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction for simultaneous determination of indium and nickel by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry in soils and sediments	Analytical Methods	Krawczyk-Coda M	2018
6	A solid phase extraction application of hybrid nano B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> for separation and determination of trace indium in environmental samples	Spectroscopy and Spectral Analysis	Yalcinkaya O	2018
7	Determination of indium content of GaAs/(In,Ga)As/(GaAs) core-shell(-shell) nanowires by x-ray diffraction and nano x-ray fluorescence	Physical Review Materials	Al Hassan A	2018
8	Determination of indium using vortex assisted solid phase microextraction based on oleic acid coated magnetic nanoparticles combined with slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry	Microchemical Journal	Çelik B	2018
9	Rapid determination of indium in water samples using a portable solution cathode glow discharge-atomic emission spectrometer	Microchemical Journal	Zu W	2018
10	Free indium concentration determined with AGNES	Science of the Total Environment	Tehrani M H	2018
11	Sensitive anodic stripping voltammetric determination of indium(III) traces following double deposition and stripping steps	Journal of the Electrochemical Society	Geca I	2017
12	Application of dispersive liquid-liquid-solidified floating organic drop microextraction and ETAAS for the preconcentration and determination of indium	Analytical and Bioanalytical Chemistry	Afshar E A	2017
13	Application of a lead film electrode in adsorptive stripping voltammetry for the determination of indium trace in water samples	Journal of the Electrochemical Society	Grabarczyk M	2016
14	Ultratrace determination of indium in natural water by adsorptive stripping voltammetry in the presence of cupferron as a complexing agent	Journal of the Electrochemical Society	Grabarczyk M	2016

15	Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of indium (In) and gallium (Ga) in thorium matrix after chemical separation using cyanex 923 extractant	Atomic Spectroscopy	Adya V C	2015
16	TXRF determination of indium at ultra trace levels in heavy water samples using In K-alpha as analytical line and continuum excitation	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry	Dhara S	2015
17	A cloud point extraction procedure for gallium, indium and thallium determination in liquid crystal display and sediment samples	Analytical Methods	Mortada W I	2015

### 3.2 国内相关分析方法研究

国内测定铟的标准方法主要有：EDTA 容量法、极谱法、分光光度法、原子吸收法、电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法等（表 3-3）。ICP-AES 法和 ICP-MS 法占比较大，主要用于测定金属矿、金属及其氧化物和合金中的铟含量，用于测定水中铟的标准方法较少，至今未见原子吸收分光光度法测定水中铟的标准方法。

GJB 8781.14-2015 应用石墨炉原子吸收分光光度法测定了高温合金中铟含量，样品消解液经萃取分离后用工作曲线法进行测定，测定范围为 0.00002%~0.002%。HJ 700-2014 应用电感耦合等离子体质谱法测定了环境水体中铟，适用于地表水、地下水、生活污水和低浓度工业废水中铟的测定，检出限为 0.03 μg/L，测定下限为 0.12 μg/L。HJ 677-2013 和 HJ 678-2013 适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中 20 种金属元素总量的硝酸消解预处理，但均不包含铟。

表 3-3 国内铟标准分析方法汇总

方法类型	方法编号	测量基体
EDTA 容量法	GB/T 15072.9-2008	金合金
	GB/T 23514-2009	银铟镉合金
	JB/T 7777.2-2008	银氧化锡氧化铟电触头材料
	YS/T 372.22-2006	贵金属合金
	YS/T 746.12-2010	无铅锡基焊料
	YS/T 276.9-2011	铟
	YS/T 903.1-2013	铟废料
极谱法	GB/T 4949-2018	铝铟系合金
分光光度法	GJB 8781.7-2015	高温合金
	YS/T 520.8-2007	铟
	YS/T 244.8-2008	高纯铝
	YS/T 569.8-2015	铟
火焰原子吸收分光光度法	GB/T 24268-2009	银氧化锡电触头材料
	GBZ/T 300.13-2017	工作场所空气

	GB/T 4949-2018	铝锌钢系合金
	JB/T 7777.5-2008	银氧化锡氧化钢电触头材料
	YS/T 1116.5-2016	锡阳极泥
石墨炉原子吸收分光光度法	GJB 8781.14-2015	高温合金
电感耦合等离子体发射光谱法	GB/T 20975.25-2008	铝及铝合金
	GB/T 4949-2018	铝锌钢系合金
	YS/T 520.12-2007	镓
	YS/T 938.4-2013	齿科烤瓷修复用金基和钯基合金
	YS/T 1158.1-2016	铜钢镓靶材
	YS/T 1171.3-2017	再生锌
	YS/T 746.17-2018	无铅锡基焊料
	SJ/T 11698-2018	无铅焊锡
电感耦合等离子体质谱法	GB/T 20127.11-2006	钢铁及合金
	GB/T 14506.30-2010	硅酸盐岩石
	GB/T 26289-2010	高纯硒
	GB/T 14353.13-2014	铜矿石、铅矿石和锌矿石
	GB/T 37211.2-2018	金属锆
	GJB 8781.16-2015	高温合金
	HJ 700-2014	水质
	SN/T 4243-2015	铜精矿
	SN/T 4501.2-2017	镍精矿
	YS/T 474-2005	高纯镓
	YS/T 37.4-2007	高纯二氧化锆
	YS/T 244.9-2008	高纯铝
	YS/T 226.13-2009	硒
	YS/T 742-2010	氧化镓
	YS/T 36.3-2011	高纯锡
	YS/T 902-2013	高纯铈及铈酸铵
	YS/T 980-2014	高纯三氧化二镓
	YS/T 473-2015	工业镓
	YS/T 1165-2016	高纯四氯化锆
	YS/T 37.4-2018	高纯二氧化锆
YS/T 1288.1-2018	高纯锌	

国内很多学者研究了钢的分析方法（表 3-4），EDTA 容量法、火焰原子吸收分光光度法和石墨炉原子吸收分光光度法等传统仪器测量方法依然广泛应用，ICP-AES 和 ICP-MS 等先进仪器测量方法也已非常多，测量基质以地质样品为主，几乎没有测量水质样品中钢的分析方法，特别是原子吸收分光光度法测量测定水中钢的分析方法。

表 3-4 国内近年钨分析方法文献汇总

序号	文 献	发表刊物	作 者	年 份
1	高压微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中分散元素镓铟铊铋锗	冶金分析	李晓敬	2019
2	血清中钨的石墨炉原子吸收光谱直接测定法	环境与健康杂志	李燕	2018
3	密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定铅矿石中痕量镓铟铊铋锗	冶金分析	王佳翰	2018
4	灰化酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定煤炭中的镓铊铟	岩矿测试	唐碧玉	2018
5	火焰原子吸收光谱法测定铜烟尘物料中低含量钨	云南冶金	孔凡丽	2018
6	电感耦合等离子体质谱法测定烟道灰中钨	冶金分析	倪文山	2018
7	电感耦合等离子体质谱法测定多金属矿中钨和铊	理化检验-化学分册	陈浩凤	2018
8	ICP-MS 法同时测定地质样品中锗、镓、钨	分析仪器	刘伟洪	2018
9	乙酸丁酯萃取-EDTA 滴定法测定钨阳极泥中高含量钨	冶金分析	武明丽	2017
10	ICP-AES 法测定铜铬钨合金中的痕量钨	分析科学学报	许方	2017
11	EDTA 滴定法测定钨锡氧化物废靶粉中钨的含量	化学分析计量	曾艳	2017
12	乙酸丁酯萃取-原子吸收光谱法测定烟灰中钨	广东化工	叶新民	2017
13	近十五年钨的分析方法综述	云南冶金	陈娟	2016
14	国内对钨的分析方法研究综述	广东化工	向靖	2016
15	ICP-AES 法同时测定废水中的钨、铝研究	环境科学与管理	林海兰	2016
16	电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 法测定再生锌原料中铜、铅、铁、钨、镉、砷、钙、铝	中国无机分析化学	苏春风	2016
17	电感耦合等离子体-质谱法测定人全血、血清和尿中钨	中国职业医学	徐小作	2016
18	电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中钨铋铊铋铟铊时的干扰及其消除方法	理化检验-化学分册	孙朝阳	2016
19	火焰原子吸收分光光度法测定锡阳极泥中的钨	云南化工	谭凤	2016
20	石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中痕量钨	能源与环境	陈华盛	2016
21	石墨炉原子吸收光谱法测定环境水体中痕量钨	分析仪器	杨正标	2015

EDTA 容量法适用于靶材等以钨为主要金属的物料中，需要分离干扰元素，操作繁琐，灵敏度低，要求严格；分光光度法仪器结构简单、运行成本低，但抗干扰能力差，对于复杂或低浓度样品需采取预分离或富集技术，适用于钨的常量分析；极谱法具有灵敏度高、操作简便、仪器简单、成本低廉等优点，但其干扰因素较多，且有一定的选择性，这给该方法的

推广使用带来了一定的困难；火焰原子吸收分光光度法具有选择性强、灵敏度高、分析范围广、抗干扰能力强、精密度高等优点，但不能多元素同时分析，校准曲线线性范围窄；ICP-AES和 ICP-MS 等先进的元素分析仪器，具有灵敏度高、精密度好、线性范围宽等优点，能实现多元素同时测定，特别适合大批量样品的金属元素分析，但设备价格和使用成本较高，对分析人员和实验室环境要求高。

随着我国日益增长的环境监测工作需求，环境监测仪器得到了较好的发展，石墨炉原子吸收分光光度计已经成为金属元素分析最有力的工具之一。石墨炉原子吸收分光光度法具有选择性强、灵敏度高、取样量少、操作简便等优点，但其受基体干扰较严重，常辅以基体改进剂或一些分离富集手段，适用于水质样品中低浓度镉的分析测定。因此，制订石墨炉原子吸收分光光度法测定水中镉的标准分析方法已迫在眉睫。

编制组汇总分析了国内外石墨炉原子吸收分光光度法测定镉的相关标准和文献（表 3-5），测量基质涵盖水质、土壤、矿石和合金等。ISO 11438-8-1993应用石墨炉原子吸收分光光度法测定了镍铁合金中镉含量，样品消解液直接用标准加入法进行测定，测定范围为 0.00005%~0.00025%。GJB 8781.14-2015 应用石墨炉原子吸收分光光度法测定了高温合金中镉含量，样品消解液经萃取分离后用工作曲线法进行测定，测定范围为 0.00002%~0.002%。

Krawczyk-Coda 等以超声辅助分散微固相萃取法富集水中镉，用高分辨连续光源石墨炉原子吸收分光光度法进行测定，镉的检出限达到 0.01  $\mu\text{g/L}$ （富集 37 倍），又以同样的方法富集土壤和沉积物中镉，用高分辨连续光源石墨炉原子吸收分光光度法进行测定，镉的检出限达到 0.01  $\text{mg/L}$ 。Afshar 等以分散液-液-固相悬浮有机液滴微萃取富集水中镉，用石墨炉原子吸收分光光度法进行测定，镉的检出限达到 0.00556  $\mu\text{g/L}$ （富集 62.5 倍）。

李燕等以硝酸钼为基体改进剂，用石墨炉原子吸收分光光度法直接测定血清中镉，检出限达到 0.156  $\mu\text{g/L}$ 。赵星等以乙酸丁酯萃取铅锌矿消解液中镉，用钼为基体改进剂，石墨炉原子吸收分光光度法测定，镉的检出限为 0.012  $\text{mg/L}$ 。陈华盛等以氯化钼和酒石酸为基体改进剂，石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤中镉，检出限达到 0.12  $\mu\text{g/L}$ 。杨正标等以硝酸钼和硝酸镁为基体改进剂，石墨炉原子吸收分光光度法测定环境水体中镉，检出限为 1.5  $\mu\text{g/L}$ 。

表 3-5 石墨炉原子吸收分光光度法测定镉标准和文献

序号	标准和文献	测量基体	检出限
1	ISO 11438-8-1993: Ferronickel - Determination of trace-element content by electrothermal atomic absorption spectrometric method - Part 8: Determination of indium content	镍铁合金	测定范围 0.00005%~0.00025%
2	Krawczyk-Coda M. Sequential determination of gallium, indium, and thallium in environmental samples after preconcentration on halloysite nanotubes using ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(18): 15444-15452	水质	0.01 µg/L (富集 37 倍)
3	Krawczyk-Coda M, Stanis E. Low cost adsorbents in ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction for simultaneous determination of indium and nickel by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry in soils and sediments[J]. Analytical methods, 2018, 10(23): 2681-2690	土壤和沉积物	0.01 mg/L
4	Afshar E A, Taher M A, Fazelirad H, et al. Application of dispersive liquid-liquid-solidified floating organic drop microextraction and ETAAS for the preconcentration and determination of indium[J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2017, 409(7): 1837-1843	水质	0.00556 µg/L (富集 62.5 倍)
5	GJB 8781.14-2015 高温合金痕量元素分析方法 第 14 部分: 甲基异丁基酮萃取分离-石墨炉原子吸收光谱法测定镉、铜含量	高温合金	测定范围 0.00002%~0.002%
6	李燕, 韦国铭. 血清中铜的石墨炉原子吸收光谱直接测定法[J]. 环境与健康杂志, 2018 (7): 22	血清	0.156 µg/L
7	赵星, 张代云, 刘锐. 萃取分离—石墨炉原子吸收光谱法测定铅锌矿中的铜[J]. 云南地质, 2014 (3): 417-420	铅锌矿	0.012 mg/L
8	陈华盛, 李平. 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中痕量铜[J]. 能源与环境, 2016 (1): 83-83	土壤	0.12 µg/L
9	杨正标, 陆喜红, 任兰等. 石墨炉原子吸收光谱法测定环境水体中痕量铜[J]. 分析仪器, 2015 (3): 19-22	水质	1.5 µg/L

### 3.3 与本方法标准的关系

根据我国环境监测机构仪器设备配置水平以及铜在水质样品中的浓度, 采用石墨炉原子吸收分光光度法, 制订出符合我国环境保护工作要求的标准分析方法。标准编制组参考了 EPA 3015A、EPA 3020A、HJ 677-2013、HJ 678-2013、HJ 700-2014、ISO 11885-2007 和 ISO 17294-2-2016 等标准的样品前处理技术优化了本标准水质样品前处理过程; 吸纳了 EPA 200.9、EPA 7010、ISO 15586-2003、ISO 11438-8-1993和 GJB 8781.14-2015 等标准中的样品分析测试工作程序、质量保证和质量控制等方面的相关成果, 建立石墨炉原子吸收分光光度法测定水中铜的标准分析方法。

## 4 标准制修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制修订的基本原则

4.1.1 环境监测分析方法标准的制修订应符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》(GB/T 20001.4-2001)、《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)的要求。

4.1.2 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

4.1.3 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

4.1.4 本方法采用经典的原子吸收光谱分析技术，所用仪器在大多数实验室广泛配置，因而具有普遍适用性，易于推广使用。

### 4.2 标准的适用范围和主要技术内容

4.2.1 本标准规定了测定水中镉的石墨炉原子吸收分光光度法。本标准适用于工业废水中总镉的测定。

4.2.2 本标准涉及的主要技术内容有两点：一是水体中镉元素的消解方法选择和优化；二是石墨炉原子吸收分光光度法分析参数的选择，关键在于样品沾污、损失、干扰和记忆效应，其中干扰消除的手段主要有石墨炉升温程序和基体改进剂优化。

### 4.3 标准制修订的技术路线

本标准制订的技术路线见图 4-1。



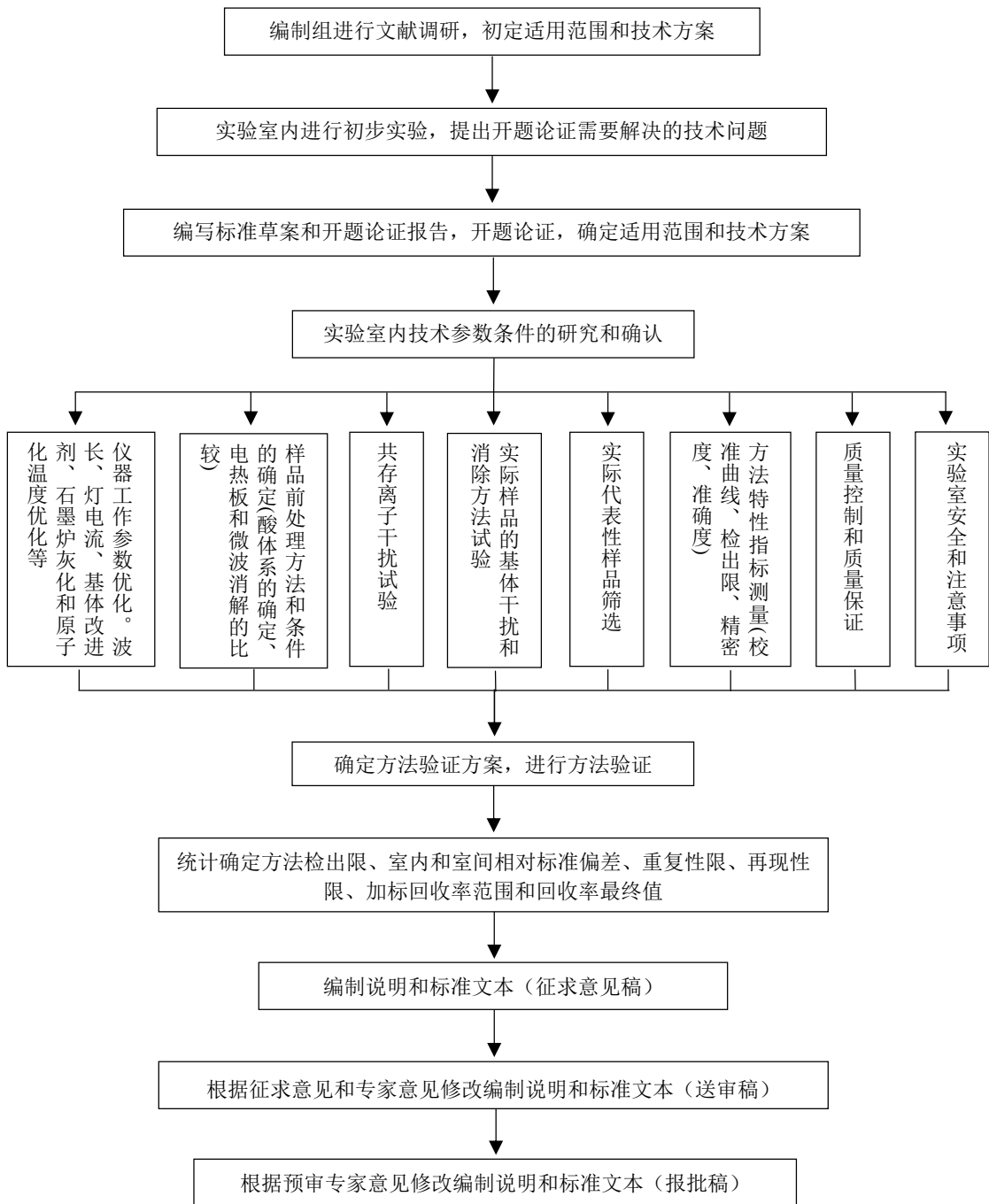


图 4-1 技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

(1) 研究建立石墨炉原子吸收分光光度法测定水中铟的测定方法,确定方法的检出限、测定下限、精密度和准确度等参数。

(2) 多家实验室进行方法验证,确定方法的可行性和适用性,为今后控制污染物排放提供可行的技术储备。

(3) 依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)要求编写标准文本。

### 5.2 方法原理

样品经过滤或消解后注入石墨炉原子化器中,经干燥、灰化和原子化,形成铟基态原子蒸汽,对铟空心阴极灯或其他光源发射的特征谱线产生选择性吸收。在一定范围内其吸光度与铟的质量浓度成正比。

### 5.3 试剂和材料

5.3.1 硝酸:  $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ , 优级纯。

5.3.2 基体改进剂: 硝酸钡-硝酸镁混合溶液。

称取 0.26 g (精确至 0.01 g) 硝酸钡, 加入 2 ml 硝酸和少量实验用水溶解。称取 0.11g (精确至 0.01 g) 硝酸镁, 用少量实验用水溶解, 将两种溶液混合, 用实验用水定容至 100 ml。亦可使用市售溶液。

5.3.3 铟标准贮备液:  $\rho(\text{In}) = 100 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.1 g (精确至 0.0001 g) 铟, 用 50 ml 硝酸溶液 (1+1) 加热溶解, 冷却后转移至 1000 ml 容量瓶中, 用实验用水定容至标线, 摇匀。转入聚乙烯瓶中贮存, 4 °C 以下冷藏保存。也可使用市售有证标准溶液。

5.3.4 铟标准中间液:  $\rho(\text{In}) = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

移取 10.00 ml 铟标准贮备液于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 定容至标线, 摇匀。转入聚乙烯瓶中, 4 °C 以下冷藏可保存 6 个月。

5.3.5 铟标准使用液:  $\rho(\text{In}) = 500 \text{ } \mu\text{g/L}$

移取 5.00 ml 铟标准中间液于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 定容至标线, 摇匀。临用现配。

## 5.4 仪器和设备

5.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计：具有背景校正功能。

5.4.2 钨空心阴极灯或其他光源。

5.4.3 温控电热板：具有温控功能。

5.4.4 微波消解仪：具有可编程控制功能，配备具有自动泄压功能的微波消解罐。

5.4.5 一般实验室常用仪器和设备。

## 5.5 样品

### 5.5.1 样品的采集

按照 HJ 91.1 的相关规定执行，测定可溶性钒和总钒的样品应分别采集。

### 5.5.2 样品的保存

#### 5.5.2.1 样品保存期试验

选择地表水、地下水、生活污水和工业废水等不同类型样品进行样品保存期试验，其中，地表水、地下水和生活污水样品均为加入钒标准溶液的合成样品；工业废水样品均为典型企业的实际样品。可溶性钒和总钒样品加适量硝酸使硝酸含量达到 1%，储存于聚乙烯瓶中，室温下保存。每个星期对样品进行测定，其中，可溶性钒样品直接测定；总钒样品消解后测定。以首次测定结果为 100% 进行归一化处理，结果见表 5-1。以实际测定结果为纵坐标，保存时间为横坐标绘图，见图 5-1。从测定结果可知，随保存时间延长样品中钒的质量浓度略有下降，但在 1 个月内下降的幅度不超过 5%，参照《水质 样品的保存和管理技术规定》（HJ 493-2009）的规定和实际工作情况，编制组推荐样品的保存期为 1 个月。

表 5-1 样品保存试验结果统计表

样品	测定结果 (%)									
	原始结果	7 天	14 天	21 天	28 天	35 天	42 天	49 天	56 天	63 天
合成地表水 1	100	99.3	98.9	101	99.5	97.2	97.9	96.8	95.4	95.1
合成地表水 2	100	98.4	101	100	99.0	98.3	97.2	96.7	97.0	96.4
合成地下水 1	100	99.0	98.8	97.5	96.6	96.2	95.5	96.2	95.0	94.6
合成地下水 2	100	98.7	99.2	97.5	98.3	97.4	96.7	95.9	96.2	95.3
合成生活污水 1	100	98.0	99.9	98.7	97.7	97.0	96.4	96.2	97.1	95.3
合成生活污水 2	100	100	98.7	99.1	98.2	99.0	97.0	98.0	97.5	96.0
工业废水 1	100	99.3	97.4	96.1	97.4	96.7	95.4	93.4	92.8	92.1

工业废水 2	100	99.5	100	98.6	99.3	97.8	98.2	95.9	94.9	93.4
工业废水 3	100	99.3	98.5	97.1	97.8	98.5	96.3	94.9	93.4	91.9
工业废水 4	100	101	98.9	100	97.7	96.0	97.2	94.3	94.9	93.2
工业废水 5	100	99.6	98.7	97.8	98.3	97.4	96.1	95.2	93.9	92.1
工业废水 6	100	99.3	98.8	99.9	99.1	97.8	96.8	97.5	95.7	95.3

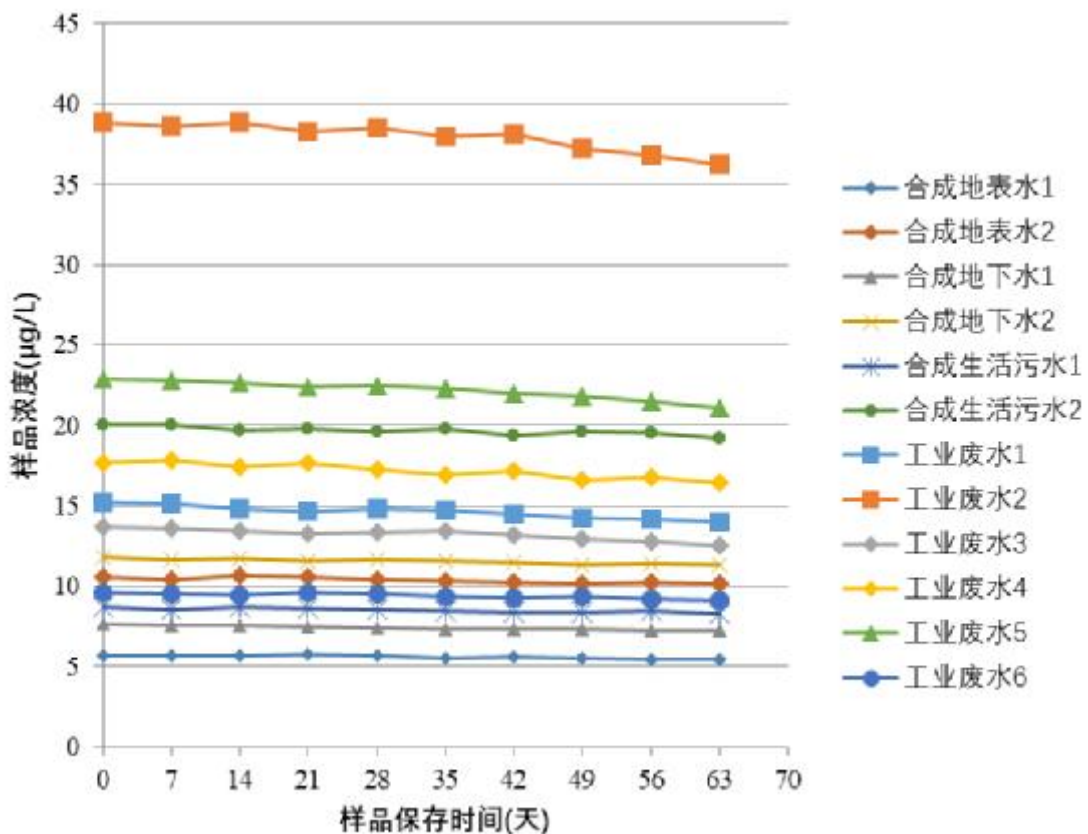


图 5-1 样品保存试验结果统计图

备注：

合成地表水 1（可溶性钢）——地表水合成样品  
 合成地表水 2（可溶性钢）——地表水合成样品  
 合成地下水 1（可溶性钢）——地下水合成样品  
 合成地下水 2（可溶性钢）——地下水合成样品  
 合成生活污水 1（总钢）——污水进口合成样品  
 合成生活污水 2（总钢）——污水出口合成样品

工业废水 1（总钢）——液晶企业 1 总排口  
 工业废水 2（总钢）——液晶企业 1 车间排口  
 工业废水 3（总钢）——液晶企业 2 总排口  
 工业废水 4（总钢）——触控企业总排口  
 工业废水 5（总钢）——稀有金属企业总排口  
 工业废水 6（总钢）——高新技术企业总排口

### 5.5.2.2 可溶性钒

样品采集后用 0.45 μm 水系微孔滤膜过滤，弃去初始的滤液，收集所需体积的滤液于聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中，加入适量硝酸使硝酸含量达到 1%，1 个月内测定。

### 5.5.2.3 总钒

样品采集后立即加入适量硝酸使硝酸含量达到 1%，强碱性样品可增加酸量至 pH≤2，储存于聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中，1 个月内测定。

## 5.5.3 试样的制备

目前，水中金属元素的前处理方法主要有温控电热板消解法和微波消解法，所用的消解试剂主要是硝酸、盐酸和过氧化氢（表 5-2），没有专门针对水中钒石墨炉测定的前处理方法。本标准将结合钒元素的分析方法，在大量实验的基础上完善水中钒的前处理方法。地表水和地下水样品测定可溶性钒，生活污水和工业废水样品测定总钒。

表 5-2 金属元素相关前处理方法汇总

序号	方法编号	方法类型	测量基体	消解试剂
1	EPA 3005A	电热板消解法	地表水和地下水 (FLAA&ICP)	硝酸+盐酸
2	EPA 3010A	电热板消解法	液态样品、浸出液和废水 (FLAA&ICP)	硝酸+盐酸
3	EPA 3015A	微波消解法	液态样品、饮用水、 浸出液和废水	硝酸 或 硝酸+盐酸
4	EPA 3020A	电热板消解法	液态样品、浸出液和废水 (GFAA)	硝酸
5	HJ 677-2013	电热板消解法	地表水、地下水、 生活污水和工业废水	硝酸+过氧化氢
6	HJ 678-2013	微波消解法	地表水、地下水、 生活污水和工业废水	硝酸+过氧化氢
7	HJ 700-2014	电热板消解法/ 微波消解法	地表水、地下水、 生活污水和工业废水	硝酸+盐酸

### 5.5.3.1 可溶性钒

样品处理方法见 5.5.2.2。

### 5.5.3.2 总钒

《水质 金属总量的消解 硝酸消解法》(HJ 677-2013)和《水质 金属总量的消解 微波消解法》(HJ 678-2013)金属总量的消解标准方法中均不包含元素钒，仅在《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700-2014)中涉及了总钒的消解方法。EPA 3005A 和 EPA 3010A 使用硝酸和盐酸对水样进行电热板消解，适用于 FLAA 和 ICP-AES 分析；EPA

3020A 使用硝酸对水样进行电热板消解，适用于 GFAA 分析；EPA 3015A 使用硝酸或者硝酸和盐酸对水样进行微波消解，适用于 FLAA、GFAA、ICP-AES 和 ICP-MS 分析。结合 HJ 677 和 HJ 678 等相关标准，编制组开展了电热板消解法和微波消解法的比对实验，结果见表 5-3 和表 5-4。其中，电热板消解法的取样体积统一为 50 ml，微波消解法的取样体积统一为 25 ml。

表 5-3 电热板消解法测定结果比对 单位：μg/L

方法来源	EPA 3005A	EPA 3010A	HJ 700-2014	EPA 3020A	HJ 677-2013
消解试剂	HNO <sub>3</sub> -1 ml HCl-2.5 ml	HNO <sub>3</sub> -3 ml HCl- 2.5 ml	HNO <sub>3</sub> -1 ml HCl-0.5 ml	HNO <sub>3</sub> -3 ml	HNO <sub>3</sub> -5 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -3 ml
工业废水 1	8.2	7.2	12.3	15.2	15.0
工业废水 2	22.6	16.8	30.9	38.8	38.5
工业废水 5	11.4	9.2	19.9	22.9	22.8
工业废水 6	6.6	5.4	7.7	9.6	9.6

表 5-4 微波消解法测定结果比对 单位：μg/L

方法来源	EPA 3015A	HJ 678-2013	HJ 700-2014	EPA 3015A	HJ 678-2013
消解试剂	HNO <sub>3</sub> -2 ml HCl-0.5 ml	HNO <sub>3</sub> -4 ml HCl-1 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -1 ml	HNO <sub>3</sub> -2 ml HCl-0.5 ml	HNO <sub>3</sub> -2.5 ml	HNO <sub>3</sub> -5 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -1 ml
工业废水 1	12.4	10.6	13.5	14.6	14.8
工业废水 2	31.3	26.5	32.8	39.7	37.1
工业废水 5	19.4	16.2	17.3	22.4	23.5
工业废水 6	7.3	6.4	9.5	10.3	9.8

结果表明，在电热板消解和微波消解的五种消解试剂体系中，后两种消解试剂体系（硝酸、硝酸加过氧化氢）的测定结果明显高于前三种消解试剂体系。前三种消解试剂体系中都使用了盐酸，氯离子对石墨炉原子吸收分光光度法测定镉具有负干扰，因此在总镉前处理过程中应避免使用盐酸。

编制组统计分析了电热板消解法和微波消解法的测定结果，见表 5-5。结果表明，电热板消解法和微波消解法测定结果的相对偏差均不大于 5%，两种消解方法测定结果无显著差异。无论是只用硝酸消解还是用硝酸和过氧化氢共同消解，测定结果的相对偏差也不大于 5%，在消解过程中加入过氧化氢对测定结果几乎没有影响。因此编制组推荐，在电热板消

解和微波消解过程中只使用硝酸，也可按照 HJ 677 和 HJ 678 中的消解方法，使用硝酸和过氧化氢进行消解。

表 5-5 电热板消解法和微波消解法测定结果比对 单位：μg/L

方法来源	EPA 3020A 电热板消解	EPA 3015A 微波消解	相对偏差 (%)	HJ 677-2013 电热板消解	HJ 678-2013 微波消解	相对偏差 (%)
消解试剂	HNO <sub>3</sub> -3 ml	HNO <sub>3</sub> -2.5 ml	/	HNO <sub>3</sub> -5 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -3 ml	HNO <sub>3</sub> -5 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -1 ml	/
工业废水 1	15.2	14.6	2.1	15.0	14.8	0.7
工业废水 2	38.8	39.7	1.2	38.5	37.1	1.9
工业废水 5	22.9	22.4	1.1	22.8	23.5	1.6
工业废水 6	9.6	10.3	3.6	9.6	9.8	1.1

#### a. 电热板消解

量取 50.0 ml 混合均匀的水样于 150 ml 玻璃烧杯中，加入 2 ml 硝酸，置于温控电热板上，盖上表面皿，保持溶液温度 95±5℃，不沸腾加热回流 30 min，移去表面皿，蒸发至近干。取下冷却，反复进行这一过程，直至试样溶液颜色变浅或稳定不变。冷却后，加入 1 ml 硝酸溶液（1+1）溶解沉淀，用实验用水淋洗烧杯内壁和表面皿至少 3 次，全量移入 50 ml 容量瓶中，用实验用水定容至标线，摇匀待测。如果试样中有不溶颗粒，可静置、离心或用水系微孔滤膜过滤，取澄清液贮存于聚乙烯瓶中。总镉试样的电热板消解也可按照 HJ 677 执行。

#### b. 微波消解

量取 25.0 ml 混合均匀的水样于微波消解罐中，加入 2 ml 硝酸，放置 30 min，加盖密闭，放入微波消解仪中，10 min 由室温升至 180℃并保持 15 min。消解完毕，冷却至室温，将消解罐放置于电热板上加热蒸发至近干。冷却后，加入 0.5 ml 硝酸溶液（1+1）溶解沉淀，用实验用水淋洗消解罐内壁和盖子至少 3 次，全量移入 25 ml 容量瓶中，用实验用水定容至标线，摇匀待测。如果试样中有不溶颗粒，可静置、离心或用水系微孔滤膜过滤，取澄清液贮存于聚乙烯瓶中。总镉试样的微波消解也可按照 HJ 678 执行。

### 5.6 分析步骤

#### 5.6.1 测量条件优化试验

##### 1) 测定波长和光谱通带优化

以铟元素共振线为测定波长, 配制 50  $\mu\text{g/L}$  铟标准溶液测定不同波长下的吸光度(表 5-6, 塞曼扣背景)。通带宽度的选择原则是避开光谱干扰, 通常与测定波长相关联。根据相关标准和文献资料, 以及仪器推荐测量条件, 使用塞曼扣背景方式时的最灵敏线为 325.6 nm, 使用氘灯扣背景方式时的最灵敏线为 303.9 nm, 且两者灵敏度接近, 因此, 本方法推荐测定波长为 325.6 nm 和 303.9 nm, 推荐通带宽度为 0.7 nm。

表 5-6 不同波长吸光度测定结果 (塞曼扣背景)

波长 (nm)	325.6	303.9	410.2	451.1	256.0	271.0	275.4
吸光度 (A)	0.0605	0.0496	0.0174	0.0216	0.0022	0.0042	0.0016

## 2) 灯电流优化

单元素空心阴极灯可减少光谱干扰问题, 工作电流一般选择最大工作电流的 40%~60%。单光束型仪器灯电源需预热 15 min 以上, 本方法推荐的灯电流为 15 mA。

## 3) 载气

本方法使用氩气作载气, 流量为 250 ml/min, 原子化阶段停气。

## 4) 进样量

本方法试验了 10  $\mu\text{l}$  和 20  $\mu\text{l}$  进样量, 分别测定 50  $\mu\text{g/L}$  铟标准溶液的吸光度, 测定精密度分别为 3.4% 和 1.9%, 同时参考其他相关标准和文献, 本方法推荐的进样量为 20  $\mu\text{l}$ 。

## 5) 背景校正器

根据文献资料, 在 350 nm 以下测量时, 背景校正非常重要, 因为原子化时, 盐类颗粒物、分子化合物的光散射和分子吸收较严重, 使用背景校正可以克服这类干扰。石墨炉原子吸收分光光度法常见背景校正方式为氘灯和塞曼背景校正, 编制组分别使用氘灯和塞曼背景校正对统一实际样品和加标样品进行测定 (表 5-7), 加标量分别为 15.0  $\mu\text{g/L}$ 、20.0  $\mu\text{g/L}$  和 10.0  $\mu\text{g/L}$ 。从表中结果可知, 氘灯背景校正和塞曼背景校正方式的测定结果相对偏差不大于 5%, 加标回收率在 90%~110% 之间, 两者测定结果无明显差异, 均能应用于水中铟的测定。

表 5-7 氘灯和塞曼背景校正方式测试数据

样品	氘灯背景校正		塞曼背景校正		相对偏差 (%)
	测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	
工业废水 1	16.5	94.7	15.6	103	2.8
工业废水 5	23.2	105	22.4	95.5	1.8
工业废水 6	9.2	95.0	9.8	97.0	3.2



## 6) 基体改进剂选择

基体改进剂能与铟生成难挥发的化合物，从而提高灰化温度，使得基体成分蒸发去除，降低基体干扰，提高分析灵敏度和精密度。根据相关标准和文献资料，选用了硝酸钡-硝酸镁[0.10%Pd-0.06%Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]、硝酸镍（0.20%Ni）、硝酸镁[1.0%Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]、偏钒酸铵（0.2%V）、氯化钡（0.20%Pd）和磷酸二氢铵（1.0%NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>）六种基体改进剂进行试验，加入量均为 5 μL。以某液晶生产企业总排口废水为实际样品，分别研究了六种基体改进剂条件下的灰化温度曲线（图 5-2），从图中结果可知，使用硝酸钡-硝酸镁混合基体改进剂灰化温度达到 1200 °C 时铟元素也无损失，并且随灰化温度升高吸光度变化小，灵敏度高。因此，本方法推荐硝酸钡-硝酸镁混合溶液为基体改进剂。

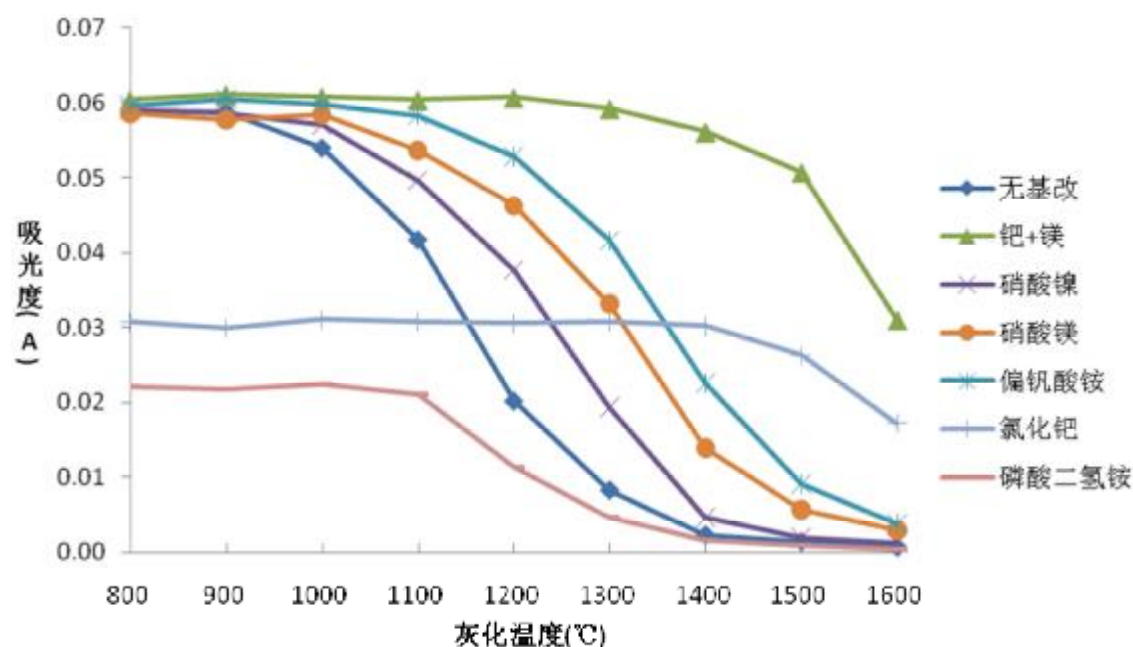


图 5-2 不同基体改进剂条件下吸光度与灰化温度关系

## 7) 石墨炉升温程序的优化

### a. 干燥阶段

干燥目的是去除试样中的溶液和水分，干燥温度应根据溶剂沸点和含水情况设定，不宜过高，防止试样在石墨管内爆沸、迸溅而导致样品损失、测量精度和灵敏度下降。一般选择干燥温度略高于溶剂沸点。干燥时间取决于进样量和石墨炉结构，一般按仪器推荐干燥速率适当增加干燥时间。本方法推荐的干燥程序为：室温→110°C/5s、110→140°C/35s、140°C/30s。

### b. 灰化阶段

灰化目的是为了在原子化之前去除有机物或低沸点无机物，从而减小基体干扰，降低背景吸收，一般原则是在保证待测元素不挥发损失的前提下，尽量提高灰化温度。灰化温度与基体改进剂有关，根据基体改进剂筛选实验中吸光度与灰化温度关系图（图 5-3），本方法推荐的灰化温度是 1200 ℃。灰化时间长短关系到试样基体是否完全清除，编制组选择不同灰化时间考察钢吸光度与背景吸光度的相互关系并绘图（图 5-3），从图中可知，随灰化时间延长钢元素吸光度略有增加，背景吸光度略有减小，20 s 后钢吸光度和背景吸光度基本不再变化，因此，本方法推荐的灰化时间是 20 s。

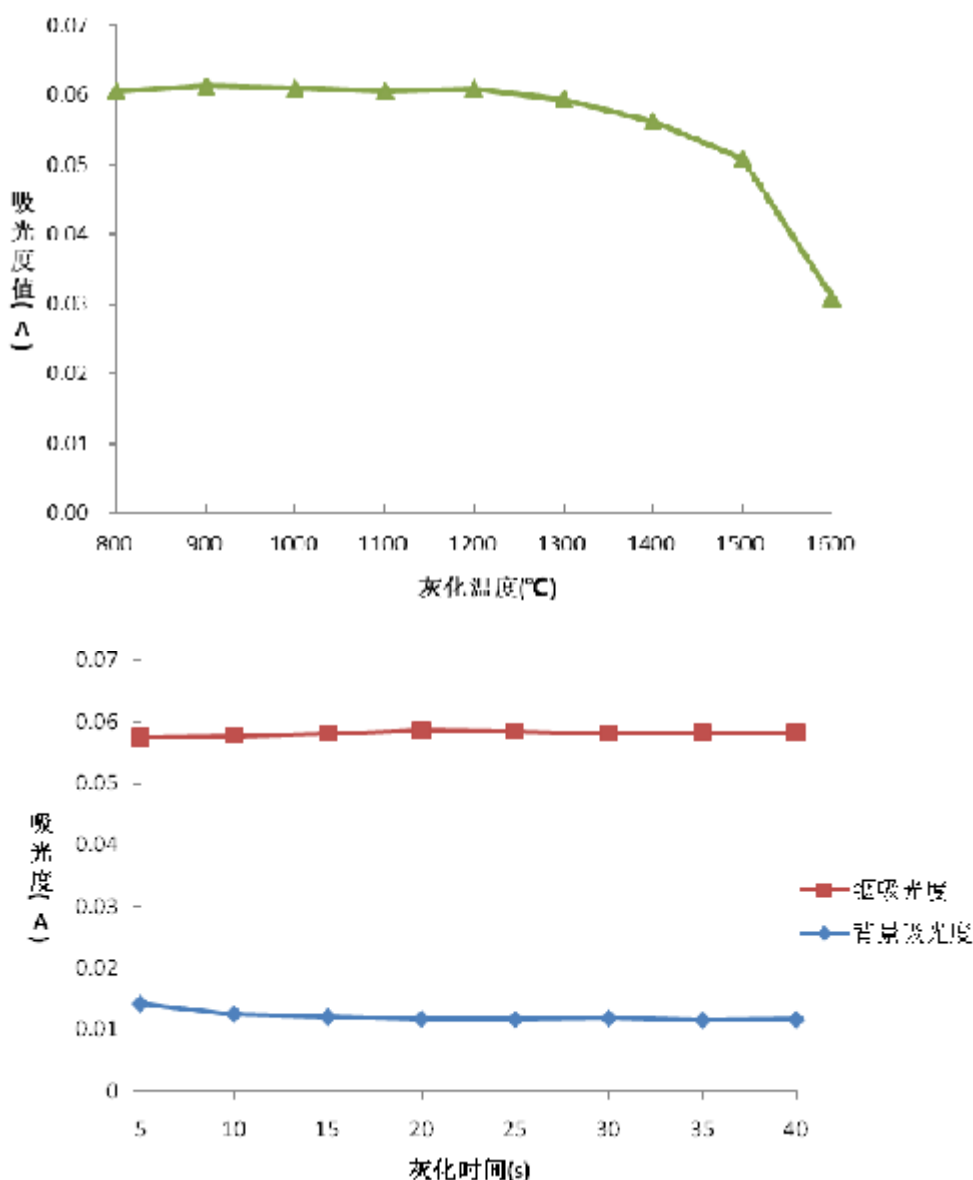


图 5-3 钢吸光度与灰化温度、灰化时间关系图

### c. 原子化阶段

原子化温度和时间取决于待测元素的性质,过低温度、不足的原子化时间会使信号降低,峰形变宽,记忆增大;原子化温度过高则原子化太快,检测系统响应跟不上原子化信号,重现性和灵敏度下降,石墨管寿命缩短。编制组选择不同原子化温度研究了吸光度与原子化温度的相互关系(图 5-4),从图中可知,原子化温度为 2100 °C 时的灵敏度较好。原子化时间一般梯度升温 1 s,保持 3 s,过短则原子化不完全,过长则会缩短原子化器寿命。本方法推荐的原子化温度是 2100 °C,原子化时间为 3 s。

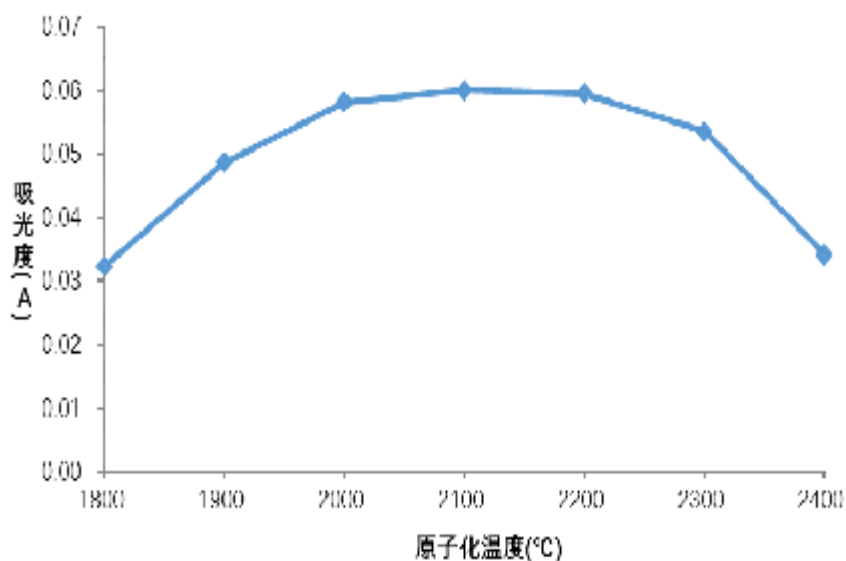


图 5-4 钢吸光度与原子化温度关系图

### d. 清除阶段

清除阶段的目的是去除残留,消除记忆效应。一般设定温度比原子化温度高,并低于仪器的最高使用温度,时间宜短,否则原子化器寿命缩短。本方法设定的清除温度为 2450 °C,时间为 3s。参考测量条件见表 5-8,此参考测量条件是基于横向加热方式的仪器进行的条件优化,如果使用纵向加热方式的仪器进行测定,可将原子化和清除温度升高 200 °C~400 °C。

表 5-8 参考测量条件

光源	钢空心阴极灯
测定波长 (nm)	325.6、303.9
灯电流 (mA)	15
通带宽度 (nm)	0.7
干燥温度 (°C) /干燥时间 (s)	110~140/70

灰化温度 (°C) /灰化时间 (s)	1200/20
原子化温度 (°C) /原子化时间 (s)	2100/3
清除温度 (°C) /清除时间 (s)	2450/3
氩气流速 (ml/min)	250
基体改进剂 (μl)	5
试样进样体积 (μl)	20
注：如果使用纵向加热方式的仪器进行测定，可将原子化和清除温度升高 200 °C~400 °C。	

### 5.6.2 干扰和消除

按照标准方法操作步骤，对铟的测定进行了干扰试验，在含铟 20 μg/L 的标准溶液中添加共存离子进行试验。结果表明 10 mg/L 的 Ag、Al、As、B、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Se、Sr、Ti、Tl、V、Zn，500 mg/L 的 K、Na、Mg、Ca、Fe 对测定结果无显著影响。干扰试验结果见图 5-5。

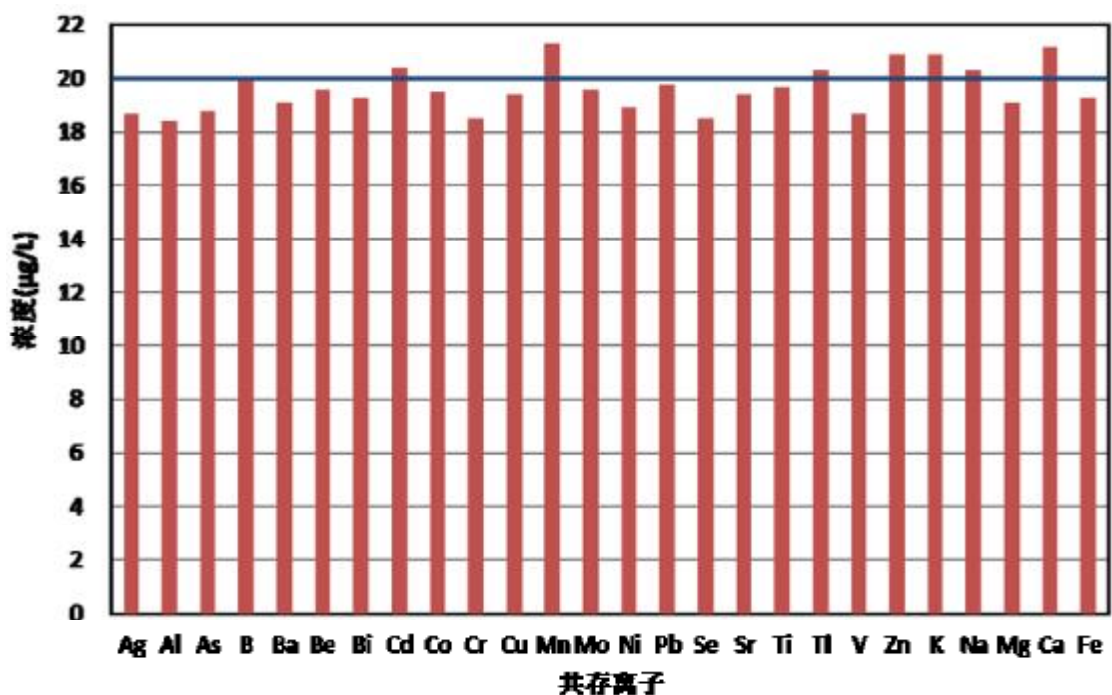


图 5-5 共存离子干扰试验

本方法通过在 40 μg/L 标准溶液中加入氯化钠，试验了不同浓度氯离子对铟测定结果的影响，结果见表 5-9。从表中结果可知，氯离子对铟有严重负干扰，硝酸钡-硝酸镁混合溶液基体改进剂可以有效补偿浓度低于 10000 mg/L 氯离子的干扰。

表 5-9 含氯水样中加入基体改进剂前后的测量结果比较

氯离子浓度 (mg/L)	加基体改进剂回收率 (%)	无基体改进剂回收率 (%)
0	100	100
10	101	74.3
30	97.4	58.5
100	99.2	34.7
300	102	/
1000	98.1	/
3000	97.8	/
10000	90.6	/
20000	83.3	/
30000	72.7	/

### 5.6.3 标准加入法

对于基体复杂的水样,通过测定加标回收率来判断基体干扰的程度。如果存在基体干扰,则用标准加入法进行试样测定并计算结果。此外也可使用样品稀释法排除基体干扰。

标准加入法的具体操作如下:

分别量取等量待测试样 4 份 (浓度为  $C_x$ ), 配制总体积相同的 4 份溶液。1 份不加标准溶液, 其余 3 份分别按比例加入不同浓度标准溶液, 溶液浓度通常分别为:  $C_x$ 、 $C_x+C_0$ 、 $C_x+2C_0$ 、 $C_x+3C_0$ ; 加入标准溶液  $C_0$  的浓度约等于 0.5 倍量的试样浓度, 即  $C_0 \approx 0.5C_x$ 。

用空白溶液调零, 在相同条件下依次测定 4 份溶液的吸光度, 以吸光度为纵坐标, 加入标准溶液的浓度为横坐标, 绘制校准曲线, 曲线反相延伸与横坐标的交点即为待测试样的浓度。待测试样浓度与对应吸光度的关系见图 5-6。

使用标准加入法应注意以下几点:

- a. 本方法只适用于待测样品浓度与吸光度呈线性的区域。
- b 加入标准溶液所引起的体积误差不应超过 0.5%。
- c 本方法只能补偿基体效应造成的影响, 不能补偿背景吸收的影响。

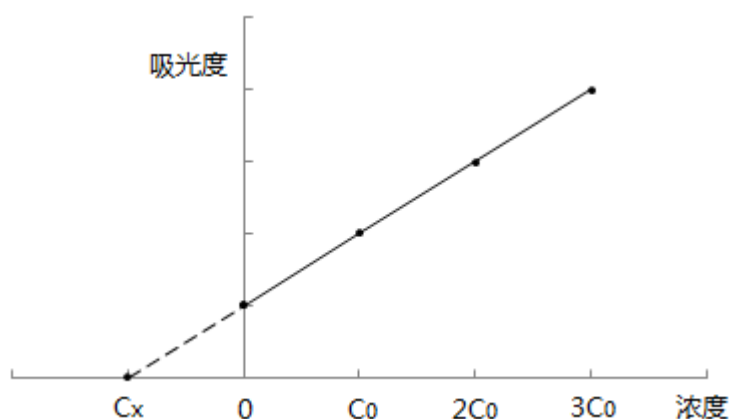


图 5-6 待测样品浓度与对应吸光度的关系

标准加入法的适用性判断：测定待测样品，吸光度为  $A$ ，从校准曲线上查得浓度为  $x$ 。向待测样品中加入标准溶液浓度为  $s$ ，吸光度为  $B$ ，从校准曲线上查得浓度为  $y$ 。按照下式计算待测样品的浓度  $c$ ：

$$c = \left( \frac{s}{y - x} \right) \cdot x$$

当基体效应存在时， $\frac{s}{y - x}$  在 0.5~1.5 之间，可用标准加入法；当  $\frac{s}{y - x}$  超出此范围时，标准加入法也不适用。

选择三种复杂基体水质样品，其中，合成海水 1 为海水加标 14.0  $\mu\text{g/L}$  的合成样品，合成海水 2 为海水加标 20.0  $\mu\text{g/L}$  的合成样品并用氯化钠把氯离子含量调节至 26  $\text{g/L}$ （根据文献资料，海水中氯离子浓度一般在 10  $\text{g/L}$ ~26  $\text{g/L}$  之间，平均值为 19  $\text{g/L}$ ）。编制组按仪器自带的标准加入法测量模式进行测定，加标量分别为 15.0  $\mu\text{g/L}$ 、20.0  $\mu\text{g/L}$  和 30.0  $\mu\text{g/L}$ ，结果见表 5-10。从表中结果可知，标准加入法的样品测定值更接近真实值，且加标回收率较好，因此，标准加入法能有效补偿复杂基体的干扰。

表 5-10 标准加入法测试数据

样品	标准曲线法		标准加入法	
	样品测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	样品测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)
合成海水 1	9.2	75.0	14.4	104
合成海水 2	13.4	68.5	19.3	96.4
工业废水 7	23.2	77.5	30.8	98.3

备注:

合成海水 1——南通海域 (氯离子含量 19 g/L)

工业废水 7——高新企业车间排口

合成海水 2——盐城海域 (氯离子含量 26 g/L)

#### 5.6.4 分析

##### 1) 空白试验

以同批次实验用水代替样品,按照与试样制备相同步骤进行空白试样的制备。然后将制备好的空白试样,按照与绘制标准曲线相同的测量条件和操作步骤进行测定。

##### 2) 标准曲线

仪器自动配制或手动配制 0~200  $\mu\text{g/L}$  镉标准系列,按照仪器参考测量条件(表 5-8)测定其吸光度,并绘制镉浓度与吸光度关系图(图 5-7)。从图中可知,随镉浓度增加,其吸光度也不断增大,但浓度过高时,标准曲线呈现非线性关系。根据实验结果,在 0~50  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内镉浓度与吸光度呈现较好的线性关系。因此,本方法推荐的标准曲线浓度范围为 0~50  $\mu\text{g/L}$ 。

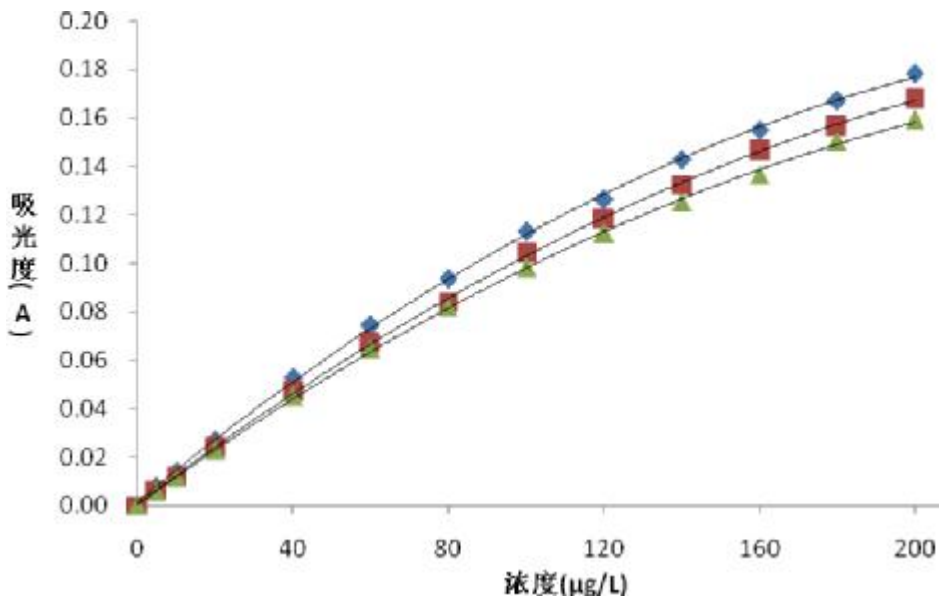


图 5-7 镉浓度与吸光度关系图

设置仪器自动配制标准系列,或分别移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 ml 镉标准使用液(500  $\mu\text{g/L}$ )于 50 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)定容至标线。标准系列浓度分别为 0.0、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0  $\mu\text{g/L}$ 。按照参考测量条件,由低浓度到高浓度依次向石墨管内加入 20  $\mu\text{l}$  标准溶液和 5  $\mu\text{l}$  基体改进剂,测定吸光度。以吸光度为纵坐标,镉质量浓度为横坐标,绘制五天标准曲线,标准曲线的相关系数均大于 0.998(表 5-11)。

表 5-11 五天标准曲线回归方程和相关系数表

浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.0	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
第一天	0.0000	0.0063	0.0129	0.0257	0.0373	0.0483	0.0584
	$y=0.00118x+0.0009, r=0.9989$						
第二天	0.0000	0.0082	0.0166	0.0323	0.0474	0.0612	0.0743
	$y=0.00149x+0.0012, r=0.9991$						
第三天	0.0000	0.0074	0.0148	0.0294	0.0386	0.0548	0.0656
	$y=0.00131x+0.0011, r=0.9983$						
第四天	0.0000	0.0072	0.0136	0.0260	0.0364	0.0483	0.0593
	$y=0.00117x+0.0013, r=0.9992$						
第五天	0.0000	0.0059	0.0113	0.0221	0.0339	0.0442	0.0541
	$y=0.0109x+0.0004, r=0.9996$						

### 3) 测定

将制备好的试样，按照与绘制标准曲线相同的测量条件和操作步骤进行测定。如果测定结果超出标准曲线范围，应将试样用硝酸溶液（1+99）稀释后重新测定。稀释倍数记作 D。

### 5.7 结果计算

样品中钢的质量浓度  $\rho$  按下式计算：

$$\rho = \rho_1 \times D$$

式中： $\rho$  —— 样品中钢的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_1$  —— 由标准曲线查得钢的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$D$  —— 试样稀释倍数；

当测定结果小于  $100 \mu\text{g/L}$  时，保留至整数位；测定结果大于或等于  $100 \mu\text{g/L}$  时，保留三位有效数字。

### 5.8 方法检出限和测定下限试验

#### 1) 方法检出限

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）附录 A.1 空白试验中未检出目标物质的检出限确定法，按照样品分析的全部步骤，对浓度值为估计方法检出限 2-5 倍的样品进行 7 次平行测定，按下式计算方法检出限（MDL）。本方法在空白试样中加入  $4.0 \mu\text{g/L}$  钢标准溶液进行 7 次平行测定，共进行 3 组测定，测试结果见表 5-12。



$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \cdot S$$

式中：n—— 样品平行测定次数；

$t_{(n-1,0.99)}$ —— 自由度为 n-1，置信度为 99%的 t 分布（单侧）；

S—— n 次平行测定的标准偏差。

## 2) 测定下限

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）中规定以 4 倍检出限作为测定下限，测试结果见表 5-12。从表中结果可知，镉的检出限为 1.5  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 6.0  $\mu\text{g/L}$ 。

表 5-12 检出限和测定下限试验数据表

平行测定编号	第一次测定	第二次测定	第三次测定
1	4.1	3.7	4.3
2	3.8	3.2	3.9
3	3.6	4.6	3.7
4	3.9	3.4	4.2
5	3.0	4.1	3.8
6	3.7	3.7	3.4
7	3.3	4.1	4.1
平均值 $\bar{X}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	3.6	3.8	3.9
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.37	0.48	0.31
t 值	3.143	3.143	3.143
检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	1.2	1.5	1.0
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	4.8	6.0	4.0

## 5.9 方法精密度

按《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）中规定，对镉质量浓度约为 10.0  $\mu\text{g/L}$  和 30.0  $\mu\text{g/L}$  的空白加标溶液，以及低、中、高三种不同浓度的合成样品进行了 6 次重复测定，合成地表水样品和合成地下水样品测定可溶性镉，合成生活污水样品测定总镉，实验室内相对标准偏差分别为 6.3%、4.0%、8.2%、5.1% 和 3.1%；对低、中、高三种不同浓度工业废水中的总镉进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 8.3%、6.4% 和 4.2%；对两个合成海水样品中的可溶性镉，用标准加入法进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 8.1% 和 5.4%。精密度测试结果见表 5-13 和表 5-14。

表 5-13 空白加标和合成样品精密度试验结果表

平行样编号		空白加标1	空白加标2	合成地表水A	合成地下水B	合成生活污水C
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	9.7	29.5	6.5	21.4	35.3
	2	8.9	31.3	5.5	19.5	33.5
	3	9.5	30.6	5.6	20.6	35.6
	4	10.2	28.1	5.8	19.1	34.4
	5	10.7	29.8	6.2	19.9	34.9
	6	9.8	28.6	5.2	21.7	36.7
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		9.8	29.7	5.8	20.4	35.1
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		0.61	1.20	0.48	1.05	1.09
相对标准偏差 (%)		6.3	4.0	8.2	5.1	3.1

备注:

合成地表水 A——地表水合成样品

合成生活污水 C——污水进口合成样品

合成地下水 B——地下水合成样品

表 5-14 实际样品精密度试验结果表

平行样编号		工业废水D	工业废水E	工业废水F	合成海水1 (标加法)	合成海水2 (标加法)
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	10.5	16.2	22.3	12.9	25.2
	2	8.6	15.3	21.7	12.2	21.7
	3	9.7	16.6	23.6	10.9	22.3
	4	8.8	14.9	21.1	11.5	23.9
	5	10.3	17.6	23.2	12.9	22.6
	6	9.1	17.1	22.7	13.6	23.4
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		9.5	16.3	22.4	12.3	23.2
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		0.79	1.04	0.93	1.00	1.26
相对标准偏差 (%)		8.3	6.4	4.2	8.1	5.4

备注:

工业废水 D——高新技术企业总排口

工业废水 F——稀有金属企业总排口

工业废水 E——液晶企业总排口

## 5.10 方法准确度

按《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)要求,对地表水、地下水和三种浓度工业废水样品进行加标回收测定,加标量分别为 7.0 μg/L、8.0 μg/L、7.0 μg/L、15.0 μg/L 和 20.0 μg/L,加标回收率分别为 97.4%、94.8%、109%、93.4%和 98.5% (表 5-15)。

表 5-15 实际样品加标试验结果表

平行号		实际样品									
		地表水G		地下水H		工业废水D		工业废水E		工业废水F	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (μg/L)	1	ND	6.4	ND	7.8	10.5	17.4	16.2	29.1	22.3	42.1
	2	ND	7.5	ND	8.2	8.6	18.1	15.3	30.1	21.7	41.5
	3	ND	8.3	ND	8.8	9.7	18.4	16.6	31.3	23.6	43.3
	4	ND	6.8	ND	7.9	8.8	17.2	14.9	29.3	21.1	41.8
	5	ND	6.1	ND	6.7	10.3	16.5	17.6	31.8	23.2	42.7
	6	ND	5.8	ND	6.1	9.1	15.3	17.1	30.2	22.7	41.4
平均值 (μg/L)		ND	6.8	ND	7.6	9.5	17.2	16.3	30.3	22.4	42.1
加标量μ (μg/L)		7.0		8.0		7.0		15.0		20.0	
加标回收率P (%)		97.4		94.8		109		93.4		98.5	

备注:

地表水 G——地表水实际样品

地下水 H——地下水实际样品

对两个不同海域的海水样品进行加标回收测定,其中,合成海水 2 用氯化钠把氯离子含量调节至 26 g/L,加标量分别为 14.0 μg/L 和 20.0 μg/L。用标准曲线法进行了 6 次重复测定,加标回收率范围分别为 68.3%~85.0%和 58.0%~74.0%,平均值分别为 76.7%和 66.8%;用标准加入法进行了 6 次重复测定,加标回收率范围分别为 92.1%~114%和 85.5%~104%,平均值分别为 103%和 96.4% (表 5-16)。因此,海水样品基体复杂,推荐用标准加入法进行测定。

表 5-16 实际样品加标试验结果表

平行号		实际样品					
		海水1			合成海水2		
		样品	加标样品 (标曲法)	加标样品 (标加法)	样品	加标样品 (标曲法)	加标样品 (标加法)
测定结果 (μg/L)	1	ND	10.2	15.6	ND	13.6	19.3
	2	ND	9.8	15.1	ND	14.2	20.3

	3	ND	8.2	13.6	ND	12.7	18.5
	4	ND	9.4	12.9	ND	14.8	20.8
	5	ND	8.5	14.8	ND	11.6	17.1
	6	ND	9.1	14.3	ND	13.3	19.7
平均值 (µg/L)		ND	9.2	14.4	ND	13.4	19.3
加标量µ (µg/L)	/		14.0		/	20.0	
加标回收率范围 (%)	/		68.3~85.0	92.1~114	/	58.0~74.0	85.5~104
平均加标回收率P (%)	/		76.7	103	/	66.8	96.4

备注:

海水 1——南通海域 (氯离子含量 19 g/L)

### 5.11 与已发布的相关标准比对

现行与本标准相关的标准方法有《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700-2014), 实验室内对实际样品按照两种方法分别进行测定 (地表水和地下水为合成样品), 并进行了结果比对, 见表 5-17。从表中结果可知, 两种方法测定结果的相对偏差在 1.6%~7.9%之间, 证明两种测定方法的结果具有可比性。

表 5-17 方法比对试验结果表

样品	HJ 700 测定值 (µg/L)	本方法测定值 (µg/L)	相对偏差 (%)
合成地表水 1	5.7	6.1	3.4
合成地表水 2	10.5	9.4	5.5
合成地下水 1	7.6	8.9	7.9
合成地下水 2	11.8	11.4	1.7
合成生活污水 1	8.7	8.3	2.4
合成生活污水 2	20.0	18.7	3.4
工业废水 1	15.2	16.6	4.4
工业废水 2	38.8	36.5	3.1
工业废水 3	13.6	12.1	5.8
工业废水 4	17.6	16.1	4.5
工业废水 5	22.9	21.5	3.2
工业废水 6	9.6	9.3	1.6

## 5.12 质量保证和质量控制

5.12.1 每批样品至少测定 1 个空白试样，其测定结果应低于方法检出限。

5.12.2 每批样品分析应绘制标准曲线，标准曲线至少包含 6 个浓度点（含零点），标准曲线的相关系数应不小于 0.995。每测定 10 个样品应进行标准曲线中间浓度点的核查，测定结果的相对偏差应不大于 10%，否则，应重新绘制标准曲线。

5.12.3 每批样品至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 时，应至少测定 1 个平行双样。平行双样测定的相对偏差应不大于 20%。

5.12.4 每批样品至少测定 10%的基体加标样品，样品数量少于 10 时，应至少测定 1 个基体加标样品，加标回收率应在 70%~130%之间。

## 5.13 注意事项

高浓度样品测量后，石墨管增加空烧次数以消除记忆效应。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 验证实验室基本情况

六家参加方法验证的单位是：江苏省环境监测中心、江苏省理化测试中心、江苏省常州环境监测中心、江苏省镇江环境监测中心、江苏省泰州环境监测中心、南京市江宁区环境监测站。

参与方法验证的实验室、验证人员基本情况见表 6-1。

表 6-1 参与方法验证的实验室、人员情况表

编号	验证实验室	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	江苏省环境监测中心	陈素兰	女	54	研究员级高工	岩矿测试	34
		陈波	男	38	高级工程师	环境监测	16
2	江苏省理化测试中心	李新丽	女	50	高级工程师	化学	26
		唐健	女	39	高级工程师	海洋生物学	12
		朱晓蕾	女	35	工程师	环境工程	12
3	江苏省常州环境监测中心	段雪梅	女	43	高级工程师	自然地理	17

		巢文军	男	37	工程师	化学工程与工艺	15
		张燕波	男	33	工程师	环境工程	7
4	江苏省镇江环境监测中心	曹旭静	女	39	高级工程师	环境工程	12
		黄晶	女	39	工程师	环境工程	10
5	江苏省泰州环境监测中心	杨文武	男	39	高级工程师	环境监测	17
		毛慧	女	34	高级工程师	物理化学	9
		吴晶	女	31	工程师	环境工程	6
6	南京市江宁区环境监测站	张正美	女	42	工程师	环境工程	19
		徐婷婷	女	34	工程师	环境工程	8

### 6.1.2 验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)对方法验证的规定,编制方法验证作业指导书,内容包括方法原理、试剂配制、测试步骤和数据统计。向六家验证单位统一发放实际样品,六家实验室按作业指导书进行验证实验,统计整理测试数据,提交方法验证报告。

#### 1) 检出限和测定下限的验证

六家实验室按照《水质 钒的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》样品分析的全部步骤,对浓度约为估计方法检出限2~5倍的样品进行测定,计算7次平行测定的标准偏差,按HJ 168中检出限计算公式得出方法检出限。最终方法检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。测定下限为检出限值的4倍。

#### 2) 精密度验证

分别配制低、中、高三种不同浓度的统一合成地表水、地下水和生活污水样品,合成地表水和合成地下水测定可溶性钒,合成生活污水测定总钒,按测定步骤进行6次重复测定,计算合成样品测定的实验室内相对标准偏差。

分别对低、中、高三种不同浓度的统一工业废水样品中的总钒按测定步骤进行6次重复测定,计算实际样品测定的实验室内相对标准偏差。

标准编制组对各实验室的数据进行汇总统计分析,计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限等参数。

### 3) 准确度验证

由于目前元素镉未能购买到有证标准物质,各实验室对实际样品进行加标回收测定确定准确度。取地表水、地下水和三种不同浓度工业废水的统一样品分别加标 7.0  $\mu\text{g/L}$ 、8.0  $\mu\text{g/L}$ 、7.0  $\mu\text{g/L}$ 、15.0  $\mu\text{g/L}$  和 20.0  $\mu\text{g/L}$ ,按测定步骤进行 6 次重复测定,分别计算每个统一样品的加标回收率。

标准编制组对各实验室的数据进行汇总统计分析,计算其加标回收率的均值及变动范围。

## 6.2 方法验证过程

通过甄选确定验证单位和分析人员,安排技术培训,使分析人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及方法验证的各项要求。按照验证方案准备实验用品,确保验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤符合方法相关要求,确定验证时间和报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

## 6.3 方法验证结论

### 1) 检出限和测定下限

六家实验室的检出限测定结果为 0.7  $\mu\text{g/L}$ ~1.5  $\mu\text{g/L}$ ,测定下限为 2.8  $\mu\text{g/L}$ ~6.0  $\mu\text{g/L}$ 。按《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,确定本方法的检出限为 2  $\mu\text{g/L}$ ,测定下限为 8  $\mu\text{g/L}$ 。

### 2) 精密度

六家实验室分别对低、中、高三种不同浓度统一合成样品进行了 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差分别为 7.3%~13.7%、3.4%~7.4%和 2.1%~4.4%;实验室间相对标准偏差分别为 9.5%、4.4%和 3.0%;重复性限  $r$  分别为 1.8  $\mu\text{g/L}$ 、3.2  $\mu\text{g/L}$  和 3.4  $\mu\text{g/L}$ ;再现性限  $R$  分别为 2.3  $\mu\text{g/L}$ 、3.8  $\mu\text{g/L}$  和 4.3  $\mu\text{g/L}$ 。

六家实验室分别对低、中、高三种不同浓度的统一工业废水样品进行了 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差分别为 6.7%~13.0%、4.3%~7.4%和 2.8%~5.8%;实验室间相对标准偏差分别为 7.7%、5.9%和 4.6%;重复性限  $r$  分别为 2.6  $\mu\text{g/L}$ 、2.8  $\mu\text{g/L}$  和 3.1  $\mu\text{g/L}$ ;再现性限  $R$  分别为 3.2  $\mu\text{g/L}$ 、3.7  $\mu\text{g/L}$  和 4.1  $\mu\text{g/L}$ 。

### 3) 准确度

六家实验室分别对地表水和地下水统一样品进行加标回收测定,加标量分别为 7.0  $\mu\text{g/L}$

和 8.0  $\mu\text{g/L}$ 。加标回收率分别为 96.7%~115%和 86.5%~106%；加标回收率最终值分别为 102% $\pm$ 16.6%和 96.1% $\pm$ 14.2%。

六家实验室分别对三种浓度工业废水统一样品进行加标回收测定，加标量分别为 7.0  $\mu\text{g/L}$ 、15.0  $\mu\text{g/L}$  和 20.0  $\mu\text{g/L}$ 。加标回收率分别为 97.4%~119%、79.6%~101%和 87.3%~107%；加标回收率最终值分别为 107% $\pm$ 15.0%、91.6% $\pm$ 17.0%和 97.0% $\pm$ 16.2%。

验证结果表明，本方法具有较好的重复性和再现性，方法检出限、精密度和准确度各项特性指标达到预期要求。详见附件一《方法验证报告》。

## 7 与开题报告的差异说明

根据文献资料，镉在地壳中的含量很小，地表水、地下水、海水和生活污水中镉的质量浓度也极低。地表水、地下水、海水和生活污水实际样品测定中也未检出镉，而且镉常常被用作 ICP-MS 方法测定时的内标元素也说明镉的质量浓度极低。因此，标准适用范围删除地表水、地下水和生活污水，只保留工业废水，标准名称修改为《水质 总镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》。电热板消解法具有仪器设备价格便宜、操作简单、批处理量大等优点，在实验室水质样品前处理过程中得到广泛应用，而微波消解法在水质样品前处理过程中使用率极低，因此标准文本中删除了微波消解的相关内容。

## 8 标准实施建议

国内现行的地表水、地下水和废水环境质量标准中未涉及镉的指标，特别是特定行业排放标准中未有镉的指标。因此，建议在制订工业废水相关排放标准时，关注镉的污染状况和控制要求。



## 9 参考文献

- [1] EPA method 3005A: Acid digestion of waters for total recoverable or dissolved metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy
- [2] EPA method 3010A: Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy
- [3] EPA method 3015A: Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts
- [4] EPA method 3020A: Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by GFAA spectroscopy
- [5] EPA method 7000B: Flame atomic absorption spectrophotometry
- [6] EPA method 7010: Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry
- [7] EPA method 200.7: Trace elements in water, solids, and biosolids by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry
- [8] EPA method 200.8: Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma - mass spectrometry
- [9] EPA method 200.9: Determination of trace elements by stabilized temperature graphite furnace atomic absorption
- [10] ISO 11438-8-1993: Ferronickel - Determination of trace-element content by electrothermal atomic absorption spectrometric method - Part 8: Determination of indium content
- [11] ISO 11885-2007: Water quality - Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry
- [12] ISO 17294-2-2016: Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry. Part2: Determination of selected elements including uranium isotopes
- [13] ISO 15586-2003: Water quality - Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace
- [14] Krawczyk-Coda M. Sequential determination of gallium, indium, and thallium in environmental samples after preconcentration on halloysite nanotubes using ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(18): 15444-15452
- [15] Krawczyk-Coda M, Stanis E. Low cost adsorbents in ultrasound-assisted dispersive micro

solid-phase extraction for simultaneous determination of indium and nickel by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry in soils and sediments[J]. Analytical methods, 2018, 10(23): 2681-2690

[16] Çelik B, Akkaya E, Bakirdere S, et al. Determination of indium using vortex assisted solid phase microextraction based on oleic acid coated magnetic nanoparticles combined with slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry[J]. Microchemical Journal, 2018, 141: 7-11

[17] Afshar E A, Taher M A, Fazelirad H, et al. Application of dispersive liquid-liquid-solidified floating organic drop microextraction and ETAAS for the preconcentration and determination of indium[J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2017, 409(7): 1837-1843

[18] Grabarczyk M, Wasąg J. Ultratrace determination of indium in natural water by adsorptive stripping voltammetry in the presence of cupferron as a complexing agent[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2016, 163(3): H218-H222

[19] 《高温合金痕量元素分析方法 第 14 部分: 甲基异丁基酮萃取分离-石墨炉原子吸收光谱法测定镉、铟含量》(GJB 8781.14-2015)

[20] 陈娟等. 近十五年铟的分析方法综述[J]. 云南冶金, 2016, 45(3): 82-88

[21] 向靖. 国内对铟的分析方法研究综述[J]. 广东化工, 2016, 43(10):130, 128

[22] 李燕等. 血清中铟的石墨炉原子吸收光谱直接测定法[J]. 环境与健康杂志, 2018, 35(07): 66-68

[23] 陈华盛等. 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中痕量铟[J]. 能源与环境, 2016(01):83, 85

[24] 杨正标等. 石墨炉原子吸收光谱法测定环境水体中痕量铟[J]. 分析仪器, 2015(03): 19-22

[25] 赵星等. 萃取分离—石墨炉原子吸收光谱法测定铅锌矿中的铟[J]. 云南地质, 2014, 33(3): 417-420

[26] 《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)

[27] 《国家环境保护标准制修订工作管理办法》

[28] 《标准编写规则 第 4 部分: 化学分析方法》(GB/T 20001.4-2001)

[29] 《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)

[30] 《工作场所有害因素职业接触限值 化学有害因素》(GBZ 2.1-2007)

- [31] 《工作场所空气有毒物质测定 第 13 部分：钨及其化合物》(GBZ/T 300.13-2017)
- [32] 《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700-2014)
- [33] 《水质 金属总量的消解方法 硝酸消解法》(HJ 677-2013)
- [34] 《水质 金属总量的消解方法 微波消解法》(HJ 678-2013)
- [35] 《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6-2006)
- [36] 《地表水和污水监测技术规范》(HJ 91.1-2019)
- [37] 《水质 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493-2009)
- [38] 中国环境监测总站，土壤元素的近代分析方法，中国环境科学出版社 ISBN 7-80093-243-5
- [39] 叶家瑜，区域地球化学勘查样品分析方法，地质出版社 ISBN 7-116-04200-8
- [40] 邓勃，原子吸收光谱分析，化学工业出版社 ISBN 7-5025-5700-8
- [41] 孙汉文，原子吸收光谱分析技术，中国科学技术出版社 ISBN 7-5046-0615-4
- [42] 蒋子刚，分析测试中的数理统计和质量保证，华东化工学院出版社 ISBN 7-5628-0173-8

附件一

## 方法验证报告

方法名称：水质 铜的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

项目主编单位：江苏省南京环境监测中心

验证单位：江苏省环境监测中心、江苏省理化测试中心、江苏省常州环境监测中心、江苏省镇江环境监测中心、江苏省泰州环境监测中心、南京市江宁区环境监测站

项目负责人及职称：杨正标 高级工程师

通讯地址：南京市虎踞路 175 号 电话：025-83336937

报告编写人及职称：杨正标 高级工程师

报告日期：2019 年 7 月 30 日

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

附表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证实验室	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	江苏省环境监测中心	陈素兰	女	54	研究员级高工	岩矿测试	34
		陈波	男	38	高级工程师	环境监测	16
2	江苏省理化测试中心	李新丽	女	50	高级工程师	化学	26
		唐健	女	39	高级工程师	海洋生物学	12
		朱晓蕾	女	35	工程师	环境工程	12
3	江苏省常州环境监测中心	段雪梅	女	43	高级工程师	自然地理	17
		巢文军	男	37	工程师	化学工程与工艺	15
		张燕波	男	33	工程师	环境工程	7
4	江苏省镇江环境监测中心	曹旭静	女	39	高级工程师	环境工程	12
		黄晶	女	39	工程师	环境工程	10
5	江苏省泰州环境监测中心	杨文武	男	39	高级工程师	环境监测	17
		毛慧	女	34	高级工程师	物理化学	9
		吴晶	女	31	工程师	环境工程	6
6	南京市江宁区环境监测站	张正美	女	42	工程师	环境工程	19
		徐婷婷	女	34	工程师	环境工程	8

附表 1-1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
江苏省环境监测中心	原子吸收分光光度计	Thermo ICE3400	AA01132004	良好
	温控电热板	Labtech EG20B	S503	良好
	微波消解仪	CEM	/	良好

江苏省理化测试中心	原子吸收分光光度计	Varian AA 240Z / GTA120	EL05033855	良好
	温控电热板	定制	/	良好
江苏省常州环境监测中心	原子吸收分光光度计	Varian AA 240Z	EL08084227	良好
	温控电热板	LabTech EH20B	61231E1729	良好
江苏省镇江环境监测中心	原子吸收分光光度计	Thermo ICE3400	AA04131101	良好
	温控电热板	ECH- II	467	良好
江苏省泰州环境监测中心	原子吸收分光光度计	PE 900Z	PZAS15011901	良好
	温控电热板	LabTech EG20A	/	良好
	微波消解仪	MARS	MD-9654	良好
南京市江宁区环境监测站	原子吸收分光光度计	PinAAcle 900T	PTBS14090301	良好
	温控电热板	DB-4	37837	良好

附表 1-1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证实验室	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
江苏省环境监测中心	硝酸	上海国药试剂一厂、优级纯	无
	硝酸钡	上海试剂三厂、分析纯	无
	硝酸镁	天津市光复精细化工研究所、优级纯	无
	钢单元素标准溶液	国家有色金属及电子材料分析测试中心	无
江苏省理化测试中心	硝酸	南京化学试剂厂、优级纯	无
	硝酸钡	国药集团、分析纯	无
	硝酸镁	国药集团、优级纯	无
	钢单元素标准溶液	国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院	无
江苏省常州环境监测中心	硝酸	国药集团、优级纯	无
	硝酸钡	上海久山化工有限公司、分析纯	无
	硝酸镁	上海安谱科学仪器有限公司、优级纯	无

	钢单元素标准溶液	美国 o2si 公司	无
江苏省镇江环境监测中心	硝酸	国药集团、优级纯	无
	硝酸钡	国药集团、分析纯	无
	硝酸镁	国药集团、优级纯	无
	钢单元素标准溶液	国家有色金属及电子材料分析测试中心	无
江苏省泰州环境监测中心	硝酸	国药集团、优级纯	无
	硝酸钡	国药集团、分析纯	无
	硝酸镁	Alfa Aesar、优级纯	无
	钢单元素标准溶液	国家有色金属及电子材料分析测试中心	无
南京市江宁区环境监测站	硝酸	国药集团、优级纯	无
	硝酸钡	上海试剂三厂、分析纯	无
	硝酸镁	国药集团、优级纯	无
	钢单元素标准溶液	国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院	无

附表 1-1-4 校准曲线、样品消解方式和背景校正方式登记表

验证实验室	校准曲线方程	相关系数	样品消解方式	背景校正方式
江苏省环境监测中心	$Y=0.00241X+0.0022$	0.9977	微波消解	氘灯背景校正
江苏省理化测试中心	$Y=0.00245X+0.0020$	0.9992	电热板消解	塞曼背景校正
江苏省常州环境监测中心	$Y=0.00178X+0.0010$	0.9987	电热板消解	塞曼背景校正
江苏省镇江环境监测中心	$Y=0.00289X+0.0041$	0.9965	电热板消解	塞曼背景校正
江苏省泰州环境监测中心	$Y=0.00148X-0.0005$	0.9995	微波消解	塞曼背景校正
南京市江宁区环境监测站	$Y=0.00177X+0.0009$	0.9984	电热板消解	氘灯背景校正

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表1-2-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2015.04

平行样编号	试样	备注	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	3.1	
	2	3.7	
	3	2.9	
	4	3.7	
	5	4.2	
	6	3.8	
	7	3.5	
平均值 $\bar{X}_1$ ( $\mu\text{g/L}$ )	3.6		
标准偏差 $S_1$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.44		
t值	3.143		
检出限( $\mu\text{g/L}$ )	1.4		
测定下限( $\mu\text{g/L}$ )	5.6		
注：下标1为实验室编号。			

附表1-2-2 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2015.04

平行样编号	试样	备注	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	4.8	
	2	3.7	
	3	4.0	
	4	4.3	
	5	4.4	
	6	3.8	
	7	4.5	
平均值 $\bar{X}_2$ ( $\mu\text{g/L}$ )	4.2		
标准偏差 $S_2$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.40		
t值	3.143		
检出限( $\mu\text{g/L}$ )	1.2		
测定下限( $\mu\text{g/L}$ )	4.8		
注：下标2为实验室编号。			



附表1-2-3 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：江苏省常州环境监测中心测试日期：2015.04

平行样编号	试样	备注	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	3.6	
	2	3.2	
	3	2.7	
	4	3.0	
	5	3.9	
	6	3.8	
	7	3.5	
平均值 $\bar{X}_3$ ( $\mu\text{g/L}$ )	3.4		
标准偏差 $S_3$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.44		
t值	3.143		
检出限( $\mu\text{g/L}$ )	1.4		
测定下限( $\mu\text{g/L}$ )	5.6		
注：下标3为实验室编号。			

附表1-2-4 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：江苏省镇江环境监测中心测试日期：2015.04

平行样编号	试样	备注	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	3.2	
	2	4.0	
	3	4.6	
	4	3.6	
	5	4.2	
	6	3.7	
	7	3.5	
平均值 $\bar{X}_4$ ( $\mu\text{g/L}$ )	3.8		
标准偏差 $S_4$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.47		
t值	3.143		
检出限( $\mu\text{g/L}$ )	1.5		
测定下限( $\mu\text{g/L}$ )	6.0		
注：下标4为实验室编号。			

附表1-2-5 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：江苏省泰州环境监测中心测试日期：2015.04

平行样编号	试样	备注	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	4.5	
	2	3.9	
	3	4.4	
	4	4.7	
	5	4.1	
	6	4.5	
	7	3.8	
平均值 $\bar{X}_5$ ( $\mu\text{g/L}$ )	4.3		
标准偏差 $S_5$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.34		
t值	3.143		
检出限( $\mu\text{g/L}$ )	1.1		
测定下限( $\mu\text{g/L}$ )	4.4		
注：下标5为实验室编号。			

附表1-2-6 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：南京市江宁区环境监测站测试日期：2015.04

平行样编号	试样	备注	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	3.9	
	2	4.1	
	3	4.3	
	4	4.0	
	5	3.7	
	6	4.1	
	7	3.7	
平均值 $\bar{X}_6$ ( $\mu\text{g/L}$ )	4.0		
标准偏差 $S_6$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.22		
t值	3.143		
检出限( $\mu\text{g/L}$ )	0.7		
测定下限( $\mu\text{g/L}$ )	2.8		
注：下标6为实验室编号。			

### 1.3 方法精密度测试数据

附表1-3-1 精密度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2015.04

平行样编号		试 样						备注
		合成 地表水A	合成 地下水B	合成生活 污水C	工业废水 D	工业废水 E	工业废水 F	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	5.4	22.1	35.7	10.4	14.5	21.3	
	2	6.2	22.4	36.0	10.9	15.3	22.1	
	3	5.9	20.4	36.0	11.2	16.5	21.6	
	4	7.2	20.6	32.9	12.3	13.7	19.8	
	5	6.4	22.3	34.7	9.8	14.1	23.1	
	6	5.9	21.0	32.7	10.4	14.4	20.1	
平均值 $\bar{X}_1$ ( $\mu\text{g/L}$ )		6.2	21.5	34.7	10.8	14.8	21.3	
标准偏差 $S_1$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.61	0.90	1.52	0.86	1.01	1.24	
相对标准偏差 $RSD_1$ (%)		9.9	4.2	4.4	8.0	6.8	5.8	
相对偏差最大值 (%)		14.3	4.7	4.8	11.3	9.3	7.7	

注：下标 1 为实验室编号。

附表1-3-2 精密度测试数据

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2015.04

平行样编号		试 样						备注
		合成 地表水A	合成 地下水B	合成生活 污水C	工业废水 D	工业废水 E	工业废水 F	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	6.5	20.7	34.1	9.4	17.2	21.7	
	2	5.6	18.4	33.3	10.4	18.0	23.4	
	3	6.4	17.6	34.3	10.6	17.6	24.3	
	4	7.9	18.8	33.9	8.6	17.5	22.4	
	5	5.7	19.6	31.6	9.1	16.1	21.5	
	6	7.3	19.2	34.7	9.3	16.4	23.6	
平均值 $\bar{X}_2$ ( $\mu\text{g/L}$ )		6.6	19.1	33.7	9.6	17.1	22.8	
标准偏差 $S_2$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.90	1.06	1.11	0.78	0.74	1.12	
相对标准偏差 $RSD_2$ (%)		13.7	5.6	3.3	8.1	4.3	4.9	
相对偏差最大值 (%)		17.0	8.1	4.7	10.4	5.6	6.1	

注：下标 2 为实验室编号。

附表1-3-3 精密度测试数据

验证单位：江苏省常州环境监测中心

测试日期：2015.04

平行样编号		试 样						备注
		合成 地表水A	合成 地下水B	合成生活 污水C	工业废水 D	工业废水 E	工业废水 F	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	5.9	21.1	36.9	10.3	16.1	24.2	
	2	4.5	19.8	35.0	8.6	15.2	23.9	
	3	5.2	20.7	35.9	9.8	15.1	23.2	
	4	4.9	20.9	33.7	8.7	16.9	22.5	
	5	5.6	19.3	36.2	9.2	15.3	22.8	
	6	5.3	20.5	34.8	9.4	14.5	23.6	
平均值 $\bar{X}_3$ ( $\mu\text{g/L}$ )		5.2	20.4	35.4	9.3	15.5	23.4	
标准偏差 $S_3$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.50	0.69	1.14	0.65	0.85	0.65	
相对标准偏差 $RSD_3$ (%)		9.5	3.4	3.2	7.0	5.5	2.8	
相对偏差最大值 (%)		13.5	4.5	4.5	9.0	7.6	3.6	
注：下标 3 为实验室编号。								

附表1-3-4 精密度测试数据

验证单位：江苏省镇江环境监测中心

测试日期：2015.04

平行样编号		试 样						备注
		合成 地表水A	合成 地下水B	合成生活 污水C	工业废水 D	工业废水 E	工业废水 F	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	6.5	22.2	37.3	9.8	14.1	23.2	
	2	7.1	21.8	36.1	7.9	15.5	25.6	
	3	6.3	20.9	37.5	9.7	17.5	23.0	
	4	7.7	19.7	36.0	11.6	16.9	24.3	
	5	6.8	20.2	36.8	8.8	15.8	26.0	
	6	7.2	19.5	35.6	9.3	16.2	24.7	
平均值 $\bar{X}_4$ ( $\mu\text{g/L}$ )		6.9	20.7	36.6	9.5	16.0	24.5	
标准偏差 $S_4$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.51	1.11	0.77	1.24	1.18	1.22	
相对标准偏差 $RSD_4$ (%)		7.3	5.4	2.1	13.0	7.4	5.0	
相对偏差最大值 (%)		10.0	6.5	2.6	19.0	10.8	6.1	
注：下标 4 为实验室编号。								

附表1-3-5 精密度测试数据

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2015.04

平行样编号		试 样						备注
		合成 地表水A	合成 地下水B	合成生活 污水C	工业废水 D	工业废水 E	工业废水 F	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	7.0	22.6	35.6	9.9	17.6	22.8	
	2	5.6	19.9	33.6	9.7	16.5	22.0	
	3	6.8	20.7	34.7	10.8	17.2	23.6	
	4	6.7	22.2	32.8	8.4	17.8	24.4	
	5	5.9	21.2	33.8	10.1	18.6	22.2	
	6	6.4	18.4	34.3	11.5	15.7	23.1	
平均值 $\bar{X}_5$ ( $\mu\text{g/L}$ )		6.4	20.8	34.1	10.1	17.2	23.0	
标准偏差 $S_5$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.55	1.54	0.97	1.05	1.02	0.90	
相对标准偏差 $RSD_5$ (%)		8.6	7.4	2.8	10.5	5.9	3.9	
相对偏差最大值 (%)		11.1	10.2	4.1	15.6	8.5	5.2	
注：下标 5 为实验室编号。								

附表1-3-6 精密度测试数据

验证单位：南京市江宁区环境监测站

测试日期：2015.04

平行样编号		试 样						备注
		合成 地表水A	合成 地下水B	合成生活 污水C	工业废水 D	工业废水 E	工业废水 F	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	5.3	20.7	35.6	8.3	16.9	22.2	
	2	6.6	21.1	33.8	8.8	16.6	23.8	
	3	5.7	18.7	33.1	9.4	16.6	23.2	
	4	6.2	19.6	34.3	8.2	15.0	20.9	
	5	5.4	19.1	35.9	7.9	16.4	21.5	
	6	6.2	18.2	33.6	9.1	17.5	21.8	
平均值 $\bar{X}_6$ ( $\mu\text{g/L}$ )		5.9	19.6	34.4	8.6	16.5	22.2	
标准偏差 $S_6$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.51	1.14	1.13	0.58	0.83	1.09	
相对标准偏差 $RSD_6$ (%)		8.7	5.8	3.3	6.7	5.0	4.9	
相对偏差最大值 (%)		10.9	7.4	4.1	8.7	7.7	6.5	
注：下标 6 为实验室编号。								

1.4 方法准确度测试数据

附表1-4-1 实际样品加标测试数据

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2015.04

平行号		实际样品										备注
		地表水G		地下水H		工业废水D		工业废水E		工业废水F		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	ND	6.6	ND	7.9	10.4	17.9	14.5	26.9	21.3	39.1	
	2	ND	7.4	ND	8.3	10.9	19.1	15.3	27.1	22.1	38.0	
	3	ND	8.2	ND	9.0	11.2	18.5	16.5	28.0	21.6	39.7	
	4	ND	6.9	ND	8.0	12.3	19.2	13.7	25.8	19.8	36.8	
	5	ND	6.0	ND	6.9	9.8	17.9	14.1	26.1	23.1	40.7	
	6	ND	5.5	ND	6.4	10.4	16.2	14.4	26.2	20.1	38.4	
平均值 $\bar{X}_1$ 、		ND	6.8	ND	7.8	10.8	18.1	14.8	26.7	21.3	38.8	
加标量 $\mu(\mu\text{g/L})$		7.0		8.0		7.0		15.0		20.0		
平均加标回收率 $P_1(\%)$		96.7		96.9		104		79.6		87.3		
最小加标回收率 (%)		78.6		80.0		77.1		73.3		77.5		
最大加标回收率 (%)		117		113		120		88.0		97.0		
注1: $\bar{X}_1$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_1$ 为加标样品测试均值。												
注2: 下标1为实验室编号。												

附表1-4-2 实际样品加标测试数据

验证单位: 江苏省理化测试中心

测试日期: 2015.04

平行号		实际样品										备注
		地表水G		地下水H		工业废水D		工业废水E		工业废水F		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	ND	7.1	ND	6.1	9.4	16.9	17.2	33.6	21.7	40.8	
	2	ND	8.0	ND	7.3	10.4	16.7	18.0	32.4	23.4	44.0	
	3	ND	7.6	ND	8.1	10.6	18.5	17.6	31.6	24.3	41.3	
	4	ND	8.5	ND	6.6	8.6	16.2	17.5	29.7	22.4	42.1	
	5	ND	8.8	ND	6.2	9.1	17.4	16.1	31.0	21.5	44.2	
	6	ND	8.3	ND	7.2	9.3	18.0	16.4	32.9	23.6	43.5	
平均值 $\bar{X}_2$ 、		ND	8.1	ND	6.9	9.6	17.3	17.1	31.9	22.8	42.7	
加标量 $\mu(\mu\text{g/L})$		7.0		8.0		7.0		15.0		20.0		

平均加标回收率 $P_2$ (%)	115	86.5	110	98.2	99.2	
最小加标回收率 (%)	101	76.3	94.3	84.0	90.0	
最大加标回收率 (%)	126	101	127	110	107	
注1: $\bar{X}_2$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_2$ 为加标样品测试均值。 注2: 下标2为实验室编号。						

附表1-4-3 实际样品加标测试数据

验证单位: 江苏省常州环境监测中心

测试日期: 2015.04

平行号		实际样品										备注
		地表水G		地下水H		工业废水D		工业废水E		工业废水F		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	ND	6.6	ND	9.3	10.3	18.0	16.1	30.5	24.2	46.4	
	2	ND	5.5	ND	6.8	8.6	17.7	15.2	29.5	23.9	44.6	
	3	ND	7.4	ND	9.5	9.8	18.2	15.1	29.4	23.2	42.8	
	4	ND	7.0	ND	7.4	8.7	16.6	16.9	33.6	22.5	42.4	
	5	ND	6.2	ND	8.7	9.2	18.1	15.3	29.2	22.8	45.6	
	6	ND	5.8	ND	9.2	9.4	17.2	14.5	31.7	23.6	43.9	
平均值 $\bar{X}_3$ 、		ND	6.4	ND	8.5	9.3	17.6	15.5	30.7	23.4	44.3	
加标量 $\mu(\mu\text{g/L})$		7.0		8.0		7.0		15.0		20.0		
平均加标回收率 $P_3$ (%)		91.7		106		119		101		105		
最小加标回收率 (%)		78.6		85.0		104		91.3		95.0		
最大加标回收率 (%)		106		119		127		121		115		
注1: $\bar{X}_3$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_3$ 为加标样品测试均值。 注2: 下标3为实验室编号。												

附表1-4-4 实际样品加标测试数据

验证单位: 江苏省镇江环境监测中心

测试日期: 2015.04

平行号		实际样品										备注
		地表水G		地下水H		工业废水D		工业废水E		工业废水F		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	ND	6.8	ND	8.1	9.8	17.9	14.1	27.6	23.2	40.3	
	2	ND	7.4	ND	7.9	7.9	15.5	15.5	28.5	25.6	43.5	
	3	ND	8.1	ND	6.8	9.7	16.4	17.5	30.2	23.0	41.6	

	4	ND	7.5	ND	7.3	11.6	18.2	16.9	29.0	24.3	41.3	
	5	ND	6.7	ND	6.4	8.8	17.3	15.8	27.3	26.0	44.2	
	6	ND	7.2	ND	7.2	9.3	18.3	16.2	28.5	24.7	42.7	
平均值 $\bar{X}_4$ 、		ND	7.3	ND	7.3	9.5	17.3	16.0	28.5	24.5	42.3	
加标量 $\mu(\mu\text{g/L})$		7.0		8.0		7.0		15.0		20.0		
平均加标回收率 $P_4(\%)$		104		91.0		111		83.4		89.0		
最小加标回收率 (%)		95.7		80.0		85.7		75.3		79.0		
最大加标回收率 (%)		116		101		126		94.7		98.5		
注1: $\bar{X}_4$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_4$ 为加标样品测试均值。												
注2: 下标4为实验室编号。												

附表1-4-5 实际样品加标测试数据

验证单位: 江苏省泰州环境监测中心

测试日期: 2015.04

平行号		实际样品										备注
		地表水G		地下水H		工业废水D		工业废水E		工业废水F		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	ND	7.0	ND	8.8	9.9	17.3	17.6	30.7	22.8	41.6	
	2	ND	6.9	ND	7.2	9.7	16.0	16.5	30.0	22.0	39.6	
	3	ND	8.2	ND	8.5	10.8	18.4	17.2	32.7	23.6	43.4	
	4	ND	7.9	ND	8.3	8.4	16.9	17.8	29.5	24.4	44.7	
	5	ND	7.4	ND	6.9	10.1	16.7	18.6	32.6	22.2	42.3	
	6	ND	7.6	ND	9.1	11.5	18.1	15.7	30.3	23.1	40.2	
平均值 $\bar{X}_5$ 、		ND	7.5	ND	8.1	10.1	17.2	17.2	31.0	23.0	42.0	
加标量 $\mu(\mu\text{g/L})$		7.0		8.0		7.0		15.0		20.0		
平均加标回收率 $P_5(\%)$		107		102		102		91.6		94.8		
最小加标回收率 (%)		98.6		86.3		84.3		82.0		83.0		
最大加标回收率 (%)		117		114		119		103		109		
注1: $\bar{X}_5$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_5$ 为加标样品测试均值。												
注2: 下标5为实验室编号。												



附表1-4-6 实际样品加标测试数据

验证单位：南京市江宁区环境监测站

测试日期：2015.04

平行号		实际样品										备注
		地表水G		地下水H		工业废水D		工业废水E		工业废水F		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	ND	7.1	ND	8.0	8.3	15.6	16.9	31.4	22.2	44.7	
	2	ND	6.7	ND	7.7	8.8	15.0	16.6	31.4	23.8	44.8	
	3	ND	7.5	ND	7.3	9.4	16.6	16.6	32.0	23.2	44.1	
	4	ND	6.4	ND	6.7	8.2	15.1	15.0	32.2	20.9	42.8	
	5	ND	7.7	ND	8.6	7.9	14.4	16.4	28.4	21.5	42.4	
	6	ND	6.0	ND	7.0	9.1	15.9	17.5	30.1	21.8	43.2	
平均值 $\bar{X}_6$ 、		ND	6.9	ND	7.6	8.6	15.4	16.5	30.9	22.2	43.7	
加标量 $\mu(\mu\text{g/L})$		7.0		8.0		7.0		15.0		20.0		
平均加标回收率 $P_6(\%)$		98.6		94.4		97.4		96.1		107		
最小加标回收率(%)		85.7		83.8		82.9		79.3		101		
最大加标回收率(%)		110		108		114		105		113		
注1: $\bar{X}_6$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_6$ 为加标样品测试均值。 注2: 下标6为实验室编号。												

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限汇总

六家实验室的方法检出限和测定下限结果见表 2-1-1。

附表2-1-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限( $\mu\text{g/L}$ )
1	1.4	5.6
2	1.2	4.8
3	1.4	5.6
4	1.5	6.0
5	1.1	4.4
6	0.7	2.8

结论: 六家实验室的方法检出限在  $0.7 \mu\text{g/L} \sim 1.5 \mu\text{g/L}$  之间, 测定下限在  $2.8 \mu\text{g/L} \sim 6.0 \mu\text{g/L}$

之间。

## 2.2 方法精密度数据汇总

(1) 六家实验室分别对低、中、高三种不同浓度的统一合成样品进行了 6 次重复测定，合成地表水样品和合成地下水样品测定可溶性钢，合成生活污水样品测定总钢，精密度验证结果见附表 2-2-1。

附表2-2-1 合成样品精密度测试数据汇总表

实验室号	合成地表水 A			合成地下水 B			合成生活污水 C		
	$\bar{X}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{X}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{X}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$RSD_i$ (%)
1	6.2	0.61	9.9	21.5	0.90	4.2	34.7	1.52	4.4
2	6.6	0.90	13.7	19.1	1.06	5.6	33.7	1.11	3.3
3	5.2	0.50	9.5	20.4	0.69	3.4	35.4	1.14	3.2
4	6.9	0.51	7.3	20.7	1.11	5.4	36.6	0.77	2.1
5	6.4	0.55	8.6	20.8	1.54	7.4	34.1	0.97	2.8
6	5.9	0.51	8.7	19.6	1.14	5.8	34.4	1.13	3.3
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	6.2			20.3			34.8		
$S'$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.59			0.89			1.04		
RSD' (%)	9.5			4.4			3.0		
重复性限 $r$ ( $\mu\text{g/L}$ )	1.8			3.2			3.4		
再现性限 $R$ ( $\mu\text{g/L}$ )	2.3			3.8			4.3		

结论：六家实验室分别对低、中、高三种不同浓度统一合成样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 7.3%~13.7%、3.4%~7.4%和 2.1%~4.4%；实验室间相对标准偏差分别为 9.5%、4.4%和 3.0%；重复性限  $r$  分别为 1.8  $\mu\text{g/L}$ 、3.2  $\mu\text{g/L}$  和 3.4  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限  $R$  分别为 2.3  $\mu\text{g/L}$ 、3.8  $\mu\text{g/L}$  和 4.3  $\mu\text{g/L}$ 。

(2) 六家实验室分别对低、中、高三种不同浓度的统一工业废水样品中的总钢按测定步骤进行 6 次重复测定，精密度验证结果见附表 2-2-2。

附表2-2-2 实际样品精密度测试数据汇总表

实验室号	工业废水D			工业废水E			工业废水F		
	$\bar{X}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{X}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{X}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$RSD_i$ (%)
1	10.8	0.86	8.0	14.8	1.01	6.8	21.3	1.24	5.8

2	9.6	0.78	8.1	17.1	0.74	4.3	22.8	1.12	4.9
3	9.3	0.65	7.0	15.5	0.85	5.5	23.4	0.65	2.8
4	9.5	1.24	13.0	16.0	1.18	7.4	24.5	1.22	5.0
5	10.1	1.05	10.5	17.2	1.02	5.9	23.0	0.90	3.9
6	8.6	0.58	6.7	16.5	0.83	5.0	22.2	1.09	4.9
$\bar{x}$ (μg/L)	9.7			16.2			22.9		
S'(μg/L)	0.74			0.96			1.06		
RSD' (%)	7.7			5.9			4.6		
重复性限 r(μg/L)	2.6			2.8			3.1		
再现性限 R(μg/L)	3.2			3.7			4.1		

结论：六家实验室分别对低、中、高三种不同浓度的统一工业废水样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为6.7%~13.0%、4.3%~7.4%和2.8%~5.8%；实验室间相对标准偏差分别为7.7%、5.9%和4.6%；重复性限r分别为2.6 μg/L、2.8 μg/L和3.1 μg/L；再现性限R分别为3.2 μg/L、3.7 μg/L和4.1 μg/L。

(3) 统计分析了六家实验室平行双样相对偏差最大值，结果见附表2-2-3。

附表2-2-3 平行双样相对偏差最大值汇总表

实验室号	平行双样相对偏差最大值 (%)					
	合成 地表水 A	合成 地下水 B	合成 生活污水 C	工业废水D	工业废水E	工业废水F
1	14.3	4.7	4.8	11.3	9.3	7.7
2	17.0	8.1	4.7	10.4	5.6	6.1
3	13.5	4.5	4.5	9.0	7.6	3.6
4	10.0	6.5	2.6	19.0	10.8	6.1
5	11.1	10.2	4.1	15.6	8.5	5.2
6	10.9	7.4	4.1	8.7	7.7	6.5
相对偏差 Max (%)	17.0	10.2	4.8	19.0	10.8	7.7

结论：统计分析了每家实验室的相对偏差最大值，再取六家实验室中的最大值，六种统一样品的相对偏差最大值范围为4.8%~19.0%，因此本标准推荐平行双样的相对偏差不大于20%。

### 2.3 方法准确度数据汇总

六家实验室分别对地表水、地下水和三种浓度工业废水统一样品进行加标回收测定，加标回收率验证结果见表 2-3-1 和表 2-3-2。

表2-3-1 实际样品加标测试数据汇总表1

实验室号	地表水G	地下水H	工业废水D	工业废水E	工业废水F
	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
1	96.7	96.9	104	79.6	87.3
2	115	86.5	110	98.2	99.2
3	91.7	106	119	101	105
4	104	91.0	111	83.4	89.0
5	107	102	102	91.6	94.8
6	98.6	94.4	97.4	96.1	107
$\bar{P}$ (%)	102	96.1	107	91.6	97.0
S(%)	8.3	7.1	7.5	8.5	8.1

结论：六家实验室分别对地表水和地下水统一样品进行加标回收测定，加标量分别为 7.0  $\mu\text{g/L}$  和 8.0  $\mu\text{g/L}$ 。加标回收率分别为 96.7%~115%和 86.5%~106%；加标回收率最终值分别为 102% $\pm$ 16.6%和 96.1% $\pm$ 14.2%。

六家实验室分别对三种浓度工业废水统一样品进行加标回收测定，加标量分别为 7.0  $\mu\text{g/L}$ 、15.0  $\mu\text{g/L}$  和 20.0  $\mu\text{g/L}$ 。加标回收率分别为 97.4%~119%、79.6%~101%和 87.3%~107%；加标回收率最终值分别为 107% $\pm$ 15.0%、91.6% $\pm$ 17.0%和 97.0% $\pm$ 16.2%。

附表2-3-2 实际样品加标测试数据汇总表2

实验室号	地表水G		地下水H		工业废水D		工业废水E		工业废水F	
	$P_{\text{Min}}$ (%)	$P_{\text{Max}}$ (%)	$P_{\text{Min}}$ (%)	$P_{\text{Max}}$ (%)	$P_{\text{Min}}$ (%)	$P_{\text{Max}}$ (%)	$P_{\text{Min}}$ (%)	$P_{\text{Max}}$ (%)	$P_{\text{Min}}$ (%)	$P_{\text{Max}}$ (%)
1	78.6	117	80.0	113	77.1	120	73.3	88.0	77.5	97.0
2	101	126	76.3	101	94.3	127	84.0	110	90.0	107
3	78.6	106	85.0	119	104	127	91.3	121	95.0	115
4	95.7	116	80.0	101	85.7	126	75.3	94.7	79.0	98.5
5	98.6	117	86.3	114	84.3	119	82.0	103	83.0	109
6	85.7	110	83.8	108	82.9	114	79.3	105	101	113
最小值	78.6	/	76.3	/	77.1	/	73.3	/	77.5	/
最大值	/	126	/	119	/	127	/	121	/	115

结论: 统计分析每家实验室加标回收率的范围, 再取六家实验室中的最小值作为下限, 六家实验室中的最大值为上限, 下限和上限分别为 73.3% 和 127%, 因此本标准推荐的加标回收率范围为 70%~130%。

### 3 方法验证结论

#### 3.1 方法的检出限、测定下限确定

对六家实验室结果取测量数据的最高值进行修约, 得到本方法的检出限和测定下限。

方法检出限: 2  $\mu\text{g/L}$ , 测定下限: 8  $\mu\text{g/L}$ 。

#### 3.2 方法精密度

六家实验室分别对低、中、高三种不同浓度统一合成样品进行了 6 次重复测定, 实验室内相对标准偏差分别为 7.3%~13.7%、3.4%~7.4% 和 2.1%~4.4%; 实验室间相对标准偏差分别为 9.5%、4.4% 和 3.0%; 重复性限  $r$  分别为 1.8  $\mu\text{g/L}$ 、3.2  $\mu\text{g/L}$  和 3.4  $\mu\text{g/L}$ ; 再现性限  $R$  分别为 2.3  $\mu\text{g/L}$ 、3.8  $\mu\text{g/L}$  和 4.3  $\mu\text{g/L}$ 。

六家实验室分别对低、中、高三种不同浓度的统一工业废水样品进行了 6 次重复测定, 实验室内相对标准偏差分别为 6.7%~13.0%、4.3%~7.4% 和 2.8%~5.8%; 实验室间相对标准偏差分别为 7.7%、5.9% 和 4.6%; 重复性限  $r$  分别为 2.6  $\mu\text{g/L}$ 、2.8  $\mu\text{g/L}$  和 3.1  $\mu\text{g/L}$ ; 再现性限  $R$  分别为 3.2  $\mu\text{g/L}$ 、3.7  $\mu\text{g/L}$  和 4.1  $\mu\text{g/L}$ 。

#### 3.3 方法准确度

六家实验室分别对地表水和地下水统一样品进行加标回收测定, 加标回收率分别为 96.7%~115% 和 86.5%~106%; 加标回收率最终值分别为  $102\% \pm 16.6\%$  和  $96.1\% \pm 14.2\%$ 。

六家实验室分别对三种浓度工业废水统一样品进行加标回收测定, 加标回收率分别为 97.4%~119%、79.6%~101% 和 87.3%~107%; 加标回收率最终值分别为  $107\% \pm 15.0\%$ 、 $91.6\% \pm 17.0\%$  和  $97.0\% \pm 16.2\%$ 。

验证结果表明, 本方法具有较好的重复性和再现性, 方法检出限、精密度和准确度各项特性指标达到预期要求。